20° Congreso Internacional de Materiales

SAM - CONAMET 2022

S.-M

CONAMET

MAR DEL PLATA

DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Libro de resúmenes extendidos del 20º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2022

Actas XX Congreso Internacional de Materiales : SAM-CONAMET 2022 / Josefina Ballarre ; Roberto Boeri ; compilación de Josefina Ballarre ; Roberto Boeri ; editado por Silvia Ceré ; Mirco Daniel Chapetti. - 1a ed compendiada. - Mar del Plata : Centro Científico Tecnológico CONICET Mar del Plata, 2022. Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga ISBN 978-987-48436-3-0

1. Actas de Congresos. I. Boeri, Roberto. II. Ceré, Silvia, ed. III. Chapetti, Mirco Daniel, ed. IV. Título. CDD 620.11

La presente obra contiene los resúmenes extendidos correspondientes a los trabajos científicos presentados en el XX Congreso Internacional de Materiales SAM-CONAMET 2022, llevado a cabo en la Ciudad de Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina, del 2 al 6 de mayo de 2022. El Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, en su carácter de institución organizadora, ha confeccionado este compendio de artículos presentados en cada una de las áreas temáticas abarcadas en el Congreso. Las contribuciones han sido evaluadas y aprobadas por el Comité Científico del Congreso en cuanto a calidad y relevancia científica. La inclusión de los trabajos en la presente obra se realiza con el fin de difundir las actividades de investigación y desarrollo de los participantes. Cada autor es titular de todos los derechos de su trabajo.



ORGANIZAN

(

Organizadores y sponsors





SPONSORS



 \neg \bigcirc \bigcirc

C

(

 \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc





C

 \bigcirc \bigcirc

 \bigcirc

 \bigcirc

.

C





SERVICIOS DE INGENIERÍA Y PROTECCIÓN ANTICORROSIVA

















<u>Prólogo</u>	5
Comité Organizador	6
Comités Científico y editorial	7
Lista de tópicos	9
Lista de resúmenes extendidos de las presentaciones	10
Resúmenes de conferencias plenarias	28
Resúmenes de conferencias semiplenarias	33
Resúmenes extendidos de las presentaciones (por tópico)	40



Este libro en formato pdf incluye los resúmenes extendidos de los trabajos presentados durante el XX Congreso Internacional de Materiales SAM-CONAMET 2022. En el transcurso de esta reunión científica, desarrollada entre el 2 y el 6 de mayo de 2022 en el Hotel 13 de Julio, Mar del Plata, se presentaron 11conferencias plenarias y semiplenarias, y 350 trabajos, 169 en forma oral y alrededor de 200 en formato póster.

Este congreso estaba originalmente programado para el año 2020.

Lamentablemente las restricciones impuestas por la pandemia de Covid 19 obligó a su postergación.

El Comité Organizador agradece a los asistentes, autores y expositores por su numerosa y muy activa participación en este congreso. Se ha hecho evidente la necesidad de restablecer los contactos personales entre los miembros de la comunidad científica, y ha quedado de manifiesto la importancia de este tipo de encuentros para la promoción de la colaboración entre grupos de investigación nacionales e internacionales.

Agradecemos también a las instituciones y auspiciantes que apoyaron este evento.

Comité Organizador SAM-CONAMET 2022

Comité organizador

 \bigcirc \bigcirc \bigcirc

C

 \bigcirc

 \bigcirc

Presidente: Ceré Silvia Vice Presidente: Chapetti Mirco Tesorero: Pérez Javier

 \subset

 \supset

 \subset

 \bigcirc

 \neg

Ballarre Josefina

Boeri Roberto

Castro Miriam

Fanovich Maria Alejandra

Procaccini Raúl

Valdes Matías

Talou Mariano

Vázquez Marcela

Comité científico

C

 \bigcirc

(

 \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc

Arce Roberto: IFIS - CONICET-UNL (Sta. Fé, Argentina) Area María Cristina: IMAM – UnaM (Posadas, Argentina) Ares Alicia: IMAM – UnaM (Posadas, Argentina) Aurelio Gabriela: CAB (Bariloche, Argentina) **Ballarin** Virginia: FI UNMdP (Mar del Plata, Argentina) **Baruj** Alberto: CAB (Bariloche, Argentina) Bercoff Paula UNC (Córdoba, Argentina) **Bernal** Celina (FI-UBA, Argentina) **Bohé** Ana: CTP – CAB (Bariloche, Argentina) Brunetti Verónica UNC (Córdoba, Argentina) Brühl Sonia: UTN (Concepción del Uruguay, Argentina) **Duffó** Gustavo: CNEA-UNSM (Argentina) Durán Alicia: ICV-CSIC (España) Estenoz Diana: INTEC - Univ. Nac del Litoral- CONICET (Argentina) Failla Marcelo PLAPIQUI - CONICET - UNS (Bahía Blanca, Argentina) Flamini Daniel: INIEC – UNS (Bahía Blanca, Argentina) García Claudia: Universidad Nacional de Colombia sede Medellín (Colombia) Gassa Liliana: UNLP (La Plata, Argentina) Goyanes Silvia: FCEyN – UBA (CABA, Argentina) Gugliotta Luis: INTEC – CONICET – UNL (Sta. Fé, Argentina) Juan Alfredo: IFISUR – UNS - CONICET (Bahía Blanca, Argentina) Malarría Jorge: IFIR – UNR (Rosario, Argentina) Márquez Adriana: INFIP, UBA-CONICET (CABA, Argentina) Monsalve Alberto: Fac. de Ingeniería, Univ. de Santiago de Chile (Chile) Oliva Marcos: IFEG - UNC (Córdoba, Argentina) Palma Hillerns Rodrigo: Universidad de Chile (Santiago, Chile) Pellegri Nora: IFIR – UNR (Rosario, Argentina) Pérez Ipiña Juan: COPPE-UFRJ – CONICET (Neuquén, Argentina) Piter Juan Carlos: FRCU-UTN (Concepción del Uruguay, Argentina) Rodríguez Mario H.: UN Cuyo (Mendoza, Argentina) Signorelli Javier: IFIR – UNR (Rosario, Argentina) Sommadossi Silvana: IITCI CONICET-UNCo (Neuquén, Argentina) **Somoza** Alberto: IFIMAT y CIFICEN (Tandil, Argentina) Svoboda Hernán: GTSyCM3, INTECIN (CABA, Argentina) Tuckart Walter: UNS (Bahía Blanca, Argentina) Urretavizcaya Guillermina: CAB - Instituto Balseiro (Bariloche, Argentina) Vázquez Analía: FIUBA- CONICET (CABA, Argentina) Vidales Ana María: UNSL (San Luis, Argentina) Wainstein Jessica: UNPSJB - UNPA - CONICET (Caleta Olivia, Argentina) Zerbino Raúl: FI-UNLP (La Plata, Argentina)

Comité científico local

C

 \neg

Abraham Gustavo Alvarez Vera Ballarre Josefina Boeri Roberto Botta Pablo Castro Miriam **Cisilino** Adrian Chapetti Mirco Colombo Diego **Desimone** Mariela **Dommarco** Ricardo Fernandino Diego Frontini Patricia Hoppe Cristina Massone Juan Miguel Muñoz Vanesa

(

 \bigcirc \bigcirc \bigcirc

Parra Rodrigo Pellice Sergio Porto López José Rodríguez Exequiel Rueda Federico Ruseckaite Roxana Shroeder Walter Simison Silvia Soulé Ezequiel Sosa Daniel Stefani Pablo Tomba Analía Valcarce Beatriz Valdes Matías Vallo Claudia Vázquez Marcela

 \bigcirc \bigcirc \bigcirc

C

Tópicos

 \supset

 \subset

 \bigcirc

 \supset

 \subset

 \bigcirc

 \bigcirc

C

 \supset

C

 \bigcirc

 \bigcirc

 \bigcirc

 \bigcirc

C

 \supset

C

 \bigcirc

 \bigcirc

1.	Metalurgia extractiva	41
2.	Fundición, solidificación y soldadura	51
3.	Metalurgia física, tratamientos térmicos y transformaciones de fase	81
4.	Degradación de materiales, corrosión y métodos de protección	133
5.	Películas delgadas y superficies	191
6.	Comportamiento mecánico y simulación de propiedades mecánicas de materiales	227
7.	Tribología y desgaste	257
8.	Materiales de construcción civil y vial	279
9.	Síntesis y caracterización de materiales	303
10.	Biomateriales	369
11.	Materiales compuestos	407
12.	Materiales nucleares y efectos de la radiación en los materiales	475
13.	Materiales nanoestructurados	503
14.	Materiales para aplicaciones energéticas	553
15.	Materiales semiconductores, superconductores, magnéticos, iónicos y otros	581
16.	Caracterización de materiales por métodos ópticos, acústicos y otros	599
17.	Simulación computacional de materiales	625
18.	Materiales en la antigüedad y educación en ciencia de materiales	673
19.	Integridad estructural, fractura y fatiga	687
20.	Procesos de fabricación de materiales	729

 \bigcirc

 \bigcirc \bigcirc \bigcirc

(

 \bigcirc

 \bigcirc

Tópico 1: Metalurgia extractiva

 \bigcirc

C

- Estudio termogravimétrico de la recuperación de Li Y Co a partir de baterías ion litio 41 agotadas mediante cloración con MgCl_ $_{\rm 2}$
- Proceso de extracción de tierras raras contenidas en un mineral rico en óxidos de 43 hierro
- Recuperación de litio y cobalto de baterías de ion litio agotadas (libs) mediante 45 carbocloración con $\rm CI_2$
- Efecto de la temperatura en la activación del ion persulfato en la lixiviación de un 47 concentrado calcopirítico en medio ácido
- Síntesis de silice amorfa como subproducto del proceso de extracción de litio desde 49 α -espodumeno con NH_4HF_2
Tópico 2: Fundición, solidificación y soldadura
- Caracterización macro y microestructural de aleaciones Al-Si obtenidas por 51 solidificación unidireccional
- Estudio xrd " <i>in-situ</i> " durante un simple y doble revenido en depósitos de soldadura 53 de acero inoxidable supemartensítico
- Análisis de las velocidades de descenso y rotación en el desempeño de la
- Estudios de la soldabilidad de aceros inoxidables en uniones disímiles
- Caracterización microestructural de acero Maraging C300 obtenido mediante
- Caracterización mecánica de una unión soldada por fricción agitación de aleación
- Efecto de los parámetros de soldadura láser en las propiedades mecánicas de un 63 acero AISI 4130 en aplicación aeroespacial
- Efecto del tratamiento térmico post soldadura sobre la microestructura y
- Análisis de las transformaciones de fase en el metal de soldadura de un acero
- Estudio microestrucral del sistema ternario Zr-Nb-Ta en microestructura de 69 fundición
- Efecto del aporte térmico sobre la resistencia al desgaste abrasivo de
- Estudio de la soldabilidad de aceros TWIP
- Determinación de la transición columnar-equiaxial en fundiciones de hierro con75 grafito
- Análisis multiescala de la influencia de la microporosidad por contracción en el
- Estudio microestructural en soldaduras de aceros de alta resistencia

 \bigcirc

 \bigcirc

 \bigcirc

 \bigcirc

C

 \bigcirc

 \bigcirc

 \bigcirc

 \bigcirc

 $\neg \bigcirc \bigcirc$

<u>Tópico 3: Metalurgia física, tratamientos térmicos y transformaciones de fase</u>
- Identificación de fases en los cortes isotérmicos a 700 y 1000°c del sistema ternario 81 Zr-Zr_sSn_3-ZrMo_2
- Comportamiento termomecánico de láminas delgadas con memoria de forma de 83 Ni _{46,2} Ti _{51,1} Co _{2,7} (%AT.)
- Transformaciones de fase en aleaciones de titanio TI-17
- El efecto de los precipitados en la transformación 18R-6R en Cu-Zn-Al 87
- Cinética de la transformación $\gamma {\rightarrow} \alpha$ en un acero de fase dual sometido a ensayos de 89 enfriamiento continuo
- Determinacion de la dependencia de las temperaturas de transformación91 martensitica con el tamaño de grano mediante microscopia optica in situ en láminas policristalinas de Cu-Al-Be
- Evolución microestructural y de propiedades mecánicas en aleaciones de AlSiMg93 obtenidas por manufactura aditiva sometidas a tratamientos térmicos de envejecido
- Efecto de precipitados en la transformación martensítica de un alambre95 policristalino de Fe-Ni-Co-Al-Ti-B con memoria de forma
- Estudio de fases durante la etapa de particionamiento en un tratamiento no97 convencional para un acero ASTMA335 P91.
- Precipitación γ en una aleación ferromagnética con memoria de forma (β) 99 $Co_{_{40}}Ni_{_{32}}Al_{_{28}}$
- Efecto del Cr en la estabilidad de fases, propiedades estructurales y 101 termodinámicas en aleaciones de Fe-Mn
- Transformaciones de fases en el mesosiderito mincy: su comprensión a través de la 103 técnica de EBSD y su relación con las condiciones que rigieron el sistema solar primitivo
- La descomposición de carburos de hierro como posible fuente de carbono para la 105 formación de cliftonitas en los meteoritos de hierro IAB
- Estabilidad y evolución de segundas fases precipitadas presentes en un acero
- Caracterización térmica y microestructural de un acero ferrítico-bainítico de uso 109 automotriz
- Efecto de los tratamientos termomecánicos en las propiedades mecánicas y la 111 textura de los aceros twip
- Estudio de transformaciones isotérmicas austenita - ferrita en un acero SA 508 113 grado 3 clase 1
- Densidad de dislocaciones en tubos de presión de Zr-2.5%Nb bajo tratamientos 115 térmicos
- Análisis de la formación atípica de fase cúbica centrada en las caras en aleaciones 117 de titanio comercialmente puro tratadas térmicamente
- Caracterización de aleaciones de aluminio Sr, solubilizadas y envejecidas 119 artificialmente

spinning

- Determinación de curvas tensión crítica vs temperatura en Cu-Al-Ni envejecido. 123 soldaduras TLPB IN718/AI/IN718 - Efecto de la microsegregación en la transformación bainítica de un acero colado de _____ 127 alto silicio - Precipitación durante el calentamiento de la SSS de una aleación Al-Zn-Mg-Cu. _____ 129 Estudio calorimétrico - Solubilidad de hidrógeno y su relación con la distribución de dislocaciones en la _____ 131 aleación Zr-2,5Nb Tópico 4: Degradación de materiales, corrosión y métodos de protección - Formación de recubrimiento de cerio y molibdato sobre Al 316L. Evaluación de las _____ 133 propiedades anticorrosivas - Comportamiento de una fundición gris laminar con matriz austenítica en ensayo de _____ 135 corrosión marina acelerada granos - Gel de aloe saponaria como inhibidor de la corrosión del acero al carbono en HCI: _____ 139 primeros avances en aceros al carbono - Oxidación química de Nitinol y Ti-6AI-4V en presencia de peróxido de hidrógeno. _____ 143 caracterización y evaluación del comportamiento frente a la corrosión. previamente modificadas mediante oxidación en H₂O₂. - Síntesis de recubrimientos biocompatibles, hidrofóbicos y anticorrosivos - Evaluación de la vida remanente en tubos X20 CrMoV12-1 de un sobrecalentador condiciones de operación asociadas al Desierto de Atacama - Imprimaciones a base de tanino de tara aplicadas sobre aluminio 1050

- Evaluación de recubrimientos anticorrosivos mediante ensayos acelerados y _____ 155 exposicion en ambientes marinos costeros.

- Hormigones para repositorios de residuos radioactivos - estudio de la corrosión de _____ 159 sus refuerzos y técnicas asociadas

-Sobre el mecanismo electroquímico de los inhibidores _____ 161

- Descripción de las especies más comunes de hongos que aparecen en las _____ 163

 \bigcirc

(

C

(

 \bigcirc

(

maderas en uso en Misiones

 \bigcirc

C

 \neg

- Monitoreo de la corrosión de armaduras en hormigones reforzados con fibras 165 fisurados. Evaluación de técnicas, instrumental y adaptación de sensores.
- Picado de la aleación AA6061 y de Al 99,999% en solución diluida de cloruro 167
- Efecto de concentraciones biocidas de peróxido de hidrógeno en la corrosión de la 169 aleación AA6061
- Estudio de la susceptibilidad a la corrosión intergranular del acero inoxidable 171 superaustenitco 22Cr-20Ni-5Mo estabilizado con Nb
- Efecto de la adición de Ce, Nb, V Y Ti en las propiedades mecánicas y de resistencia 173 a la corrosión a alta temperatura en aceros inoxidables superausteníticos.
- Caracterización electroquímica de diferentes materiales metálicos en contacto con 175 yeso
- Mecanismo de corrosión inducida por carbonatación en acero al carbono 177
- Estudio del fenómeno de corrosión localizada, por medio de la técnica de ppt, en 179 soldaduras gtaw de un acero AL6XN®
- Efecto del postratamiento con silanos sobre la performance anticorrosiva de 181 películas de conversión a base de la sobre acero galvanizado
- Iones silicato como inhibidores de corrosión para acero de construcción: evaluación 183 en morteros
- lones silicato como inhibidores de corrosión para acero de construcción: evaluación 185 en solución que simula hormigón
- Evaluación del efecto protector de la escoria solidificada sobre la resistencia a la
- Determinación in situ del grado de sensibilizado de aceros inoxidables austeníticos
<u>Tópico 5: Películas delgadas y superficies</u>

- Análisis comparativo de recubrimientos protectores de DLC y TiSiCN frente al desgaste y a la corrosión	
- Modulación de la luminiscencia de los puntos cuánticos de silicio en una matriz de nitruro de silicio	
- Estudios tribológicos y de resistencia a la corrosión de recubrimientos TI/TICXN1-X sobre AISI 4140 nitrurado	
- Super-hidrofilicidad inducida en películas de dióxido de titanio crecidas por arco catódico	
- Nanotubos de $\rm ZrO_{2}.$ Anodizado en etapas para el mejoramiento de la adhesión al sustrato metálico	
- Comportamiento tribológico de recubrimientos compuestos (CU-NTC) aplicados sobre acero por vía electroquímica.	
- Síntesis de MOS ₂ y ataque químico con H ₂ O ₂ : un nuevo método para controlar el	

Listado de resúmenes extendidos de presentaciones

 \bigcirc \bigcirc

 \bigcirc

C

 \bigcirc

(

C

 \mathcal{C}

 \neg

C

 \bigcirc

 \bigcirc

 \bigcirc

espesor y optimizar su actividad SERS para la detección de rodamina 6G	203
- Electropulido de acero inoxidable AISI 316L	
- Estudio del comportamiento al desgaste y a la corrosión de un recubrimiento Hyperlox Gold depositado sobre un acero inoxidable martensitico AISI 420 nitrurado	205 207
- Detección de CO y CO $_{\!_2}$ a temperatura ambiente mediante películas delgadas de ZNO obtenidas mediante spray pyrolysis	
- Mezclas de poliuretanos vehiculizados en agua: ajuste de las proporciones para la obtención de recubrimientos	
- Evolución de la mojabilidad de una red covalente adaptable epoxy/amina durante el proceso de entrecruzamiento	
- Optimización de la síntesis y caracterización de recubrimientos inteligentes modificados con azocromóforos	
- Comportamiento al desgaste y corrosión de un recubrimiento TiN comercial depositado sobre AISI 316L	
- Medición de tensiones residuales en recubrimientos de Ni-Cr-B-Si-Fe mediante difracción de rayos X	219
- Modificación de las propiedades de recubrimientos de $\rm TiO_2$ mediante el agregado de nanopartículas de Ag durante la síntesis sol-gel	
- Películas delgadas ferroeléctricas en composición libre de plomo de $Ba_{_{0.85}}Ca_{_{0.15}}Zr_{_{0.1}}Ti_{_{0.9}}O_{_3}$	
- Nitruración y oxidación de AISI 4140 como protección contra el desgaste y la corrosión	

<u>Tópico 6: Comportamiento mecánico y simulación de propiedades mecánicas de materiales</u>

- Influencia de la orientación y la velocidad de deformación en la recristalización dinámica continua de la aleación Zn-Cu-Ti	
- Estudio de la anisotropía plástica en un acero TWIP	
- Propiedades mecánicas de tantalio nanoporoso	
- Relación entre las heterogeneidades microestructurales, deformación plástica y	231
daño, en fundiciones nodulares de matriz ferrítica	233
- Predicción de la deformación límite en chapas de ZN-CU-TI frente a cambios de caminos de deformación	
- Collapse buckling performance assessment of plastic liners for oil distribution: liner resistance and loading case evaluation.	
- Determination of the constitutive and failure parameters of Pa12 by a combined strategy of instrumented impact tests and genetic algorithms	
- Evaluación de la influencia de una predeformación en el coeficiente de Lankford de una chapa de zinc	
- Propiedades mecánicas y caracterización microestructural de uniones soldadas de	

aceros microaleados	
- Propiedades mecánicas de aceros colados con microestructura bainítica libre de carburos	
- Propiedades mecánicas y de fractura de materiales aislantes comerciales del sistema Al $_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2$	
- Ensayos de compresión de fundición esferoidal	0.40
- Ensayos de compresión diametral sobre muestras de fundición esferoidal	
- Simulación física de zona afectada por el calor de uniones soldadas de aceros dual phase Dp1000	251 253
- Estimación de curvas de flujo minimizando efectos de fricción en ensayos de compresión sobre aceros Trip	
Tópico 7: Tribología y desgaste	
- Influencia de la energía de falla de apilamiento sobre el endurecimiento por deformación y la resistencia a la abrasión en aceros fundidos Fe/22Mn/xC	
- Fatiga de contacto por rodadura sobre un acero SAE 4140, con distintas combinaciones de tratamientos superficiales	
- Estudio del comportamiento tribológico de ADI recubierta por PVD	
- Análisis del comportamiento tribológico de recubrimientos tipo DLC en diferentes condiciones de humedad relativa	261 263
- Comportamiento tribológico de acero inoxidable duplex 2507 tratado con laser shock processing	
- Comportamiento al desgaste por rodadura de un acero inoxidable AISI 440C recubierto con TI/TIN mediante PBII&D	
- Desgaste por deslizamiento de fundición nodular austemperada con carburos (CADI): Influencia de la velocidad de solidificación y el tratamiento térmico.	
- Desgaste por deslizamiento de fundición nodular austemperada con carburo (CADI): proceso de daño.	
- Influencia de la energía de falla de apilamiento sobre el endurecimiento por deformación y la resistencia a la abrasión en aceros fundidos Fe/22Mn/xC	
- Estudio del desgaste por fretting en Ti-6AI-4V obtenido por manufactura aditiva	
- Daño por Fretting en los materiales usados en los tubos del generador de vapor de reactores de potencia en Argentina	
Tópico 8: Materiales de construcción civil y vial	

Determinación de propiedades mecánicas de chapas de maderas cultivadas en el noreste de argentina por ultrasonido y flexión estática Efectos estructurales de la expansión transversal de cuerpos de hormigón armado zunchados trabajando a compresión.

Listado de resúmenes extendidos de presentaciones

 \subset \supset C

 \bigcirc

C

 $\overline{}$

- Factibilidad de desarrollo de durmiente sintético con material reciclado 283	3
- Uso de nanoarcillas como agentes estabilizantes de asfaltos modificados con	5
- Desarrollo de nuevos geopolímeros mediante el aprovechamiento de subproductos	7
- Resistencia al impacto de hormigones de alta resistencia reforzados con fibras 289 poliméricas	9
- Medición de pH en matriz cementícea 29'	1
- Mezclas de suelos finos con residuo de barbijos de un solo uso triturado en	3
- Probetas de madera para ensayos normalizados de compresión 295	5
- Desarrollo de materiales geopoliméricos basados en cenizas de cascara de arroz y 297 arcilla caolinítica calcinada.	7
- Caracterización de aceros dual phase para su utilización como barras en refuerzo 299 de hormigón	9
- Caracterización de madera de nuevos clones de eucalyptus: variación del	1
Tópico 9: Síntesis y caracterización de materiales	
- Análisis de la síntesis de biopolímeros por entrecruzamiento de aislados de	3
- Síntesis de Ferrita de Magnesio por combustión en solución asistido por sales	5
- Fabricación y caracterización de metales porosos de aleaciones de cobre con	7
- Valorización de residuos del agro: mezclas de proteína de soja con almidón de	9
- Factor de efectividad: una revisión necesaria para la correcta evaluación de la	1
- Recubrimientos anticorrosivos autoreparables basados en nanoparticulas core	3
- Reutilización de residuos silíceos de procesos de filtración en la síntesis de zeolitas	5
- Síntesis de MoS_2 vía sulfurización de películas delgadas de Mo: Efecto de la	7
- Generación de nuevos catalizadores de bajo costo: empleo de biocarbon derivado	9
- Propiedades reológicas y mecánicas de un bioadhesivo a base de harina de insecto	1
- Evaluación de la conversión de CO_2 a baja temperatura utilizando oxidos mixtos	3
- Evaluación de las potencialidades antimicrobianas de óxidos de zinc recuperados	5

de pilas agotadas variando las condiciones de obtención purificadas y modificadas por tratamiento ácido modificadas por tratamiento ácido remediación de aguas residuales indicadores de frescura de alimentos - Síntesis y caracterización de ácido poliláctico ramificado _____ 335 sistema Ag-In-Cd - Estudio y caracterización de vitrímeros epoxi modificados con azobenceno - Desarrollo de textiles dermoprotectores basados en polielectrolitos naturales - Hidrogeles de quitosano para la remoción de nitratos en agua - Caracterización de películas de poli (ácido láctico) plastificado y almidón - Efecto de diferentes plastificantes sobre las propiedades del poli (ácido láctico) de materiales refractarios de bisfenol A remoción de contaminantes emergentes en aguas libres de plomo de composición (K.Na)NbO₂ de CO₂ poliláctico y almidón termoplástico - Sensor electroquímico de grafito/óxido de grafeno para detección de iones de cobre _____ 361 en medio acuoso - Películas de Fe₂O₃ aplicados como electrodos para supercapacitores - Efecto de la arcilla en cerámicos basados en caolinita con adición de óxido de _____ 365 molibdeno como promotor de mullita acicular - Caracterización de películas poliméricas multi-capa y viabilidad de su reciclado

Tópico 10: Biomateriales

caracterización y citotoxicidad aplicaciones biomédicas superficialmente en celulas madre mesenquimales - Influencia del método de concentración en el electrohilado de residuos fibrosos base de coloides metálicos de cobre y plata entrecruzados con polímeros funcionales de Polivinil alcohol (PVA) y Polivinil pirrolidona (PVP) de biofilms bacterianos potenciales y limitaciones - Diseño multiescala de sólidos elásticos con microestructuras biomiméticas electrohiladas - Oxidized sugar as cross-linker in elecrospun mats based on soy protein isolated for _____ 389 tissue engineering ortopédica temporal: estudio preliminar de degradación mesoporosas, con capacidad de liberación de antibióticos - Bioactive chitosan/silica coatings by electrophoretic deposition technique for _____ 395 enhancing stainless steel implants material para regeneración de nervio periférico - 3D printed polyesterurethane composite scaffolds for tissue engineering artroplastía de cadera obtenidos mediante manufactura aditiva por EBM aplicaciones como bioimplantes extractos de justicia cf. calorífera V.A.W. Graham para aplicaciones antimicrobianas Tópico 11: Materiales compuestos

- Cálculo de la conductividad térmica efectiva en materiales multicapa - Estudio de la rotura de primera lámina probetas de CFRP tipo anillo - Estudio de fatiga a bajos ciclos de la aleación Ti-6Al-4V obtenida por fusión de haz - 407 - 407 - 409 - 409 - 411 - 411

 \bigcirc \bigcirc

(

 \bigcirc

 (

C

 \bigcirc

- Formación de fases en compuestos de matriz metálica base hierro reforzada con 413 carburos	3
- Desarrollo de un sistema respirómetro para la determinación de la	5
- Efecto del agregado de NPTIO ₂ en las propiedades de nanocompuestos de almidón 412 de mandioca elaborados por extrusión	7
- Desarollo de aspas para molinos eólicos de baja potencia 419	9
- Reciclado de compuestos polímero termoplástico/fibra: desarrollo de parámetros 42° de calidad para la fabricación de nuevos productos	1
- Caracterización mecánica de materiales compuestos por ultrasonido 423	3
- Determinación del ciclo de cura de prepregs poliuretánicos derivados de aceite de 428 soja	5
- Estudio de la fabricación de un composite Ag-ZnO-SnO ₂ mediante molienda de alta 422 energía y prensado en caliente para su utilización en aplicaciones de contacto eléctrico	7
- Capacidad de adsorción de un composite biocompatible: análisis cinético 429	9
- Cálculo de la conductividad térmica efectiva en materiales multicapa 43	1
- Obtención de filamentos compuestos de PCL/HA para la impresión 3d de soportes 433 para reconstrucción ósea	3
- Estudio reológico de una resina epoxi nanoreforzada 43	5
- Estructuras tridimensionales de óxido de grafeno reducido y nanohilos de plata con 43 porosidad unidireccional	7
- Hidrogeles de origen natural para remoción de amonio de aguas residuales 439	9
- Nanocompuesto antimicrobiano basado en tierra de diatomeas	1
- Efecto del grafeno en la tenacidad a la fractura y transición vítrea de443 nanocompuestos epoxi/grafeno	3
- Síntesis e incorporación de nanopartículas de plata a hidrogeles de pectina/ 448 quitosano para vendajes de heridas	5
- Desarrollo de composites Ag-Ti ₂ AIN para uso en aplicaciones de contacto eléctrico 44 mediante métodos pulvimetalúrgicos	7
- Evaluación de nano-arcillas con aceite esencial de Thymus Masticina para su 449 aplicación en pinturas	9
- Extracto de orégano como posible inhibidor de la corrosión del acero de	1
- Materiales compuestos biobasados con matriz de proteína de soja como reemplazo 453 de resinas sintéticas en tableros de madera	3
- Micelio y residuos cítricos: una alternativa sustentable para la elaboración de458 componentes constructivos	5
- Obtención y caracterización de nanocompuestos PCL/arcilla y PCL/grafeno con 457 permeabilidad controlada	7

Listado de resúmenes extendidos de presentaciones

agroquímico de uso masivo de sistemas acuosos antibióticos a partir de sistemas acuosos contaminados - Nanopartículas de sílice mesoporosa con compuestos naturales: efecto alguicida _____ 463 en pinturas de base acuosa - Desarrollo de piezas mediante infusión por vacío y fotopolimerización nanotubos de carbono - Aplicación de nanocompuestos hidroxiapatita-biomasa para la adsorción de _____469 fluoruros de aguas subterráneas espumas metálicas empleadas en paneles tipo sándwich Tópico 12: Materiales nucleares y efectos de la radiación en los materiales - Mapa de radiación para el PEEK (poliéter-éter-cetona)

- Caracterización microestructural de Zr-2.5%Nb hidrurado e irradiado a bajas dosis477 neutrónicas
- Cinética de corrosión de nuevas aleaciones Zr-Nb-Ta
- Efecto de la irradiación sobre las propiedades mecánicas de espumas de oro 481 funcionalizadas con $\rm Al_2O_3$
- Caracterización de patrones de espesores de óxidos en canales de refrigeración de
- Reorientación de hidruros alrededor de ampollas en vainas de ZRY-4 durante el 485 amalmacenamiento en seco
- Estudio del efecto del agregado de carburos al UO $_2$ para su uso como combustibles 487 ATF (accident tolerant fuels)- 1° etapa
- Fabricación en el centro atómico constituyentes de la aleación nuclear Zr- 1%(Nb, 489 Ta) de patente nacional
- Fundición de aleación Ag15In5Cd 491
- Caracterización microestructural de las zonas de interacción de pares de difusión
- Evolución del nucleo durante la fabricación de blancos de irradiación utilizables en
- Determinación experimental de la capacidad calorífica en muestras de aluminio
- Preparación de lamelas en aleaciones irradiadas: análisis de burbujas de He en 499 función de la profundidad
- Análisis de la difusión de H en aleaciones Zr-2,5%Nb utilizando imágenes con 501 neutrones

 \bigcirc \bigcirc \bigcirc

 \bigcirc

 \bigcirc

Tópico 13: Materiales nanoestructurados

 \bigcirc

C

- Estudio experimental y computacional de carga y liberación de 5-fluorouracilo por 503 nanogeles pH-sensibles
- Remediación de medio ambiente usando técnicas de electroestirado
- Fabricacion de nanotubos de TiO ₂ para la detección de O ₂ a partir de la respuesta
- Evidencia de formación de arreglos elongados de nanopartículas magnéticas bajo
- Influence of the oxidation degree of graphene oxide on the bandgap of the $\text{TiO}_2\text{-}\text{GO}$ 511 composites
- Síntesis de óxidos de hierro nanométricos por combustión de soluciones 513
- Graphene oxide membranes for low pressure wastewater treatment and515 desalination
- Degradación oxidativa en tanque agitado discontinuo (TAD) de azul de metileno 517 catalizado por óxido cúprico nanoestructurado
- Preparación y caracterización de catalizadores Pt-NiO/C y Pt-NiOCuO/C para la 519 electrooxidación de Etanol y Glicerol
- Electrooxidación de Glicerol en medio alcalino empleando catalizadores Pt-CuO/C 521 y PtCu-CuO/C
- Utilización de taninos en la síntesis de nanomateriales para recubrimientos
- Desarrollo de plataformas de papel para la detección de un analito de prueba vía
- Estudio de la efectividad de membranas nanoestructuradas para la adsorción de
- Electrohilado de fibroína de seda para aplicaciones biomédicas
- Nanoestructuras catalíticas con propiedadades plasmónicas y magnéticas para la 531 remediación de aguas con arsénico
- Síntesis de un almacenador de energía solar basado en materiales de cambio de
- Síntesis y funcionalización de nanopartículas de óxidos de hierro (IONPs) para 535 aplicaciones biomédicas
- Preparación de matrices de nanotubos de $\text{TiO}_{\scriptscriptstyle 2}$ con nanoestructura en forma de raíz 537 de loto
- Síntesis y caracterización de nanomateriales compuestos de óxido de zinc y óxidos
- Diseño de nanosistemas magnéticos como agentes de contraste para diagnóstico
- Anisotropía y heterogeneidad de la acumulación de defectos en materiales 543 severamente deformados

 \subset C

 \bigcirc

 \bigcirc

 \subset

C

nanoestructuradas de Titanio

- Nanopartículas híbridas mesoporosas como material de carga y soporte de 547 nanopartículas de Plata

- Diseño y creación de microelectrodos nanoestructurados para el estudio de 549 procesos de adhesión celular

- Caracterización microestructural y eléctrica de películas nanoestructuradas de 551 ZrO₂ e YSZ

Tópico 14: Materiales para aplicaciones energéticas

- Una vez más acerca de aero-eutécticos y sus aplicaciones55	53
- Mejoramiento de cátodos para pilas de combutible de óxido sólido (SOFC) en base	55
- Obtención de una solución sólida de Cu-Ni-Al mediante aleado mecánico 55	57
- Estudio de perovskitas sustituidas La $_{2x}$ Sr $_x$ CuMnO $_6$ como material de electrodo para 55 supercapacitores	59
- Producción de hidrógeno por hidrólisis de materiales base magnesio reciclados	31
- Desorción y absorción de hidrógeno en hidruro de magnesio modificado con	33
- Caracterización energética de electrolizadores 56	35
- Efecto de la temperatura de sinterizado en las propiedades de películas de BiOCL	37
- Incremento de la capacidad de almacenamiento de energía en cerámicos de56 composición 0,96(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3-0,06(BaTiO_3) mediante la adición de Nb_2O_5	39
- Estudio de la composición química de kesteritas Cu_2ZnSnS_4 procesadas mediante 57 técnicas de bajo costo	71
- Reacción de formación de kesteritas: análisis cinético y de fases 57	73
- Efecto del cobalto y estaño en electrodos de base Fe-Mn-Ni para uso en electrólisis 57 de agua de mar	75
- Adición de fibra de carbono en placa negativa de batería de plomo-ácido: efecto	77
- Diseño y caracterización de dispositivos fotovoltaicos basados en el armazón	79

Tópico 15: Materiales semiconductores, superconductores, magnéticos, iónicos y otros

-	Efecto	de	las	fluctuaciones	en	las	barreras	Schottky	para	semiconductores	581
р	olicristal	inos	s y su	uconsecuencia	en	los s	ensores c	le gases			

- Síntesis y respuesta sensora de alúmina mesoporosa dopada con Sn

_ _ _

C

 \bigcirc

 \bigcirc

 \subset

- Memristores basados en Perovskita de haluro: rol del contacto metálico en el _____ 591 fenómeno de conmutación resistiva

- Efecto del tratamiento térmico en la respuesta sensora del CeO₂ frente al CO

- Síntesis mecánica de perovskitas híbridas de $CH_{\mbox{\tiny 3}}NH_{\mbox{\tiny 3}}PbBr_{\mbox{\tiny 3}}$ con aplicación en _____ 597 concentradores solares

<u>Tópico 16: Caracterización de materiales por métodos ópticos, acústicos y otros</u>

- Laboratorio para determinación de tensiones residuales en objetos 599
- ¿Pueden las actuales figuras de mérito determinar con precisión la superioridad de601 un conductor transparente respecto a otro?
- Prevalencia de agroquímicos en plásticos de envases vacíos de productos
- Tomografía computada de rayos X aplicada al estudio de fundiciones de hierro con 605 grafito esferoidal
- Estudio de parámetros de morfología nodular en fundición de hierro con grafito 607 esferoidal de matriz ferrítica, mediante tomografía computada de rayos X
- Primeros resultados en el desarrollo de un topógrafo y tomógrafo óptico de baja 609 coherencia sensible a la fase, modular y de alta resolución
- Estimación de la fracción sólida del hueso trabecular mediante ensayos 611 ultrasónicos de transmisión
- Caracterización y evaluación de materiales por medio de shearografía digital (DS)613
- Efecto de la deformación en frío sobre parámetros acústicos lineales y no lineales 615 en latones
- Caracterización magnética de la transformación de fase austenita-martensita en 617 AISI 321
- Ruido magnetico Barkhausen en aceros inoxidables 619
- Variación de la velocidad ultrasónica con el aumento de la dureza 621
- Análisis de estructuras nanométricas de deformación severa a través de difracción 623 de Kikuchi en transmisión

Tópico 17: Simulación computacional de materiales

- Resistencia a la radiación en nanopartículas metálicas de tipo core-shell	
- Estudio termo-mecánico de Ti(C,N) mediante simulaciones de dinámica molecular	

 \bigcirc

 \bigcirc

(

 \bigcirc

C

 \bigcirc

 \bigcirc

 \bigcirc

C

- HEAPS: interfaz gráfica para el diseño y exploración de aleaciones de alta entropía	9
Circula si fa ale ale ate de si afilta de si OCEO es aliante al esclores de alta entropia	4
- Simulación de electrodos infiltrados SOFC mediante el modelado 3D con red de	1
- Aplicación de la inteligencia artificial en el moldeo por inyección de polímeros	3
- Modelado termodinámico de las transiciones de fases inducidas por foto	5
- Simulaciones de dinámica molecular del efecto de memoria de forma en aleaciones 637 Ni-Al	7
- Transiciones de orden atómico y magnético en aleaciones Ni-Al-Mn con memoria 639 de forma: modelado mediante simulaciones de Montecarlo	9
- Los huesos como materiales que crecen: aplicación al diseño de dispositivos 64 ortopédicos	1
- Propiedades electrónicas de C-TiO ₂ (B) y B-TiO ₂ (B) para aplicaciones	3
- Evaluación mediante DFT de nanosuperficies de nitruro de aluminio como potencial648 sensor de gases en equipos de alta tensión	5
- Simulación computacional de la temperatura y velocidad de partículas WC-10Co 647 4Cr en una pistola Jp5000	7
- Diseño de sensores de presión-velocidad de partículas para posibles usos en 649 geofísica y/o en ensayos no destructivos en materiales	9
- Estudio del comportamiento mecánico de titania densa y porosa utilizando	1
- Un nuevo modelo discreto con resortes angulares y su aplicación a problemas de653 fractura en materiales compuestos	3
- Un modelo numérico aplicado al estudio de defectos en estructuras generadas a658 partir de manufactura aditiva	5
- Simulación de materiales para vainas de combustibles nucleares de tecnología 657 avanzada	7
- Simulación de dislocaciones de borde de W-Re: segregación y respuesta mecánica	9
- Simulaciones atomísticas de Xe relevantes al combustible UMo	1
- Software open-source para la generación de estructuras bicontinuas estocásticas663	3
-Adsorción de H ₂ O en la superficie (111) de c-ZrO ₂	5
- Evaluación del trabajo de separación del óxido de circonio tetragonal a la superficie 667 de circonio metálica	7
- Modelización de la cinética de precipitación y caracterización de una aleación AL 669 SI-CU-MG para fundición	9
- Simulación de transiciones morfológicas en sistemas de nanopartículas esféricas	1

 \bigcirc

C

C

(

C

C

 \bigcirc

<u>Tópico 18: Materiales en la antigüedad y educación en ciencia de materiales</u>	
 Diseño y construcción de un dispositivo de ensayos biomecánicos económico para apoyo didáctico 	
- Importancia de la enseñanza práctica en planta piloto con problemas abiertos para carreras científico-tecnológicas	
- Contemplación y análisis para construir un modelo viscoelástico	
- Imprimiendo un microscopio metalúrgico en pandemia	
- Internacionalización de programas de estudio: experiencias adquiridas en el	681

- Internacionalización de programas de estudio: experiencias adquiridas en el _____ 681 programa l.dear-materials

- Fabricación, propiedades y materialidad de la cerámica de Casira, pueblo alfarero _____ 683 de la Puna Argentina

Tópico 19: Integridad estructural, fractura y fatiga

- Análisis de Falla de tubería de gas natural	
- Estimación del umbral microestructural en aleaciones de titanio	
- Diseño tolerante al daño: categorización de defectos	
- Choque térmico de materiales cerámicos basados en titanato de aluminio (Al ₂ TiO ₅)	
- Modelo predictivo para la determinación de la tenacidad a la fractura y la resistencia residual en materiales compuestos fibra-metal	
- Fatigue resistance of parabolic springs	
- Fatigue crack growth in 51CrV4 spring steel	
- Análisis del comportamiento bilineal en la curva Coffin-Manson y el rol de la microestructura en un acero bainítico DIN 10027-1	
- Hidrógeno "verde" en ductos de transmisión de gas natural: oportunidades, amenazas y perspectivas a futuro	
- Estudio de la resistencia a la fatiga de Ti-6AI-4V obtenido por el proceso Electron Beam Melting de manufactura aditiva	
- Efecto de la porosidad en la vida a la fatiga de WAAM Ti-6AI-4V: estimación de curvas s-n mediante modelos basados en la mecánica de fractura	
- Resistencia al crecimiento de fisuras en ABS en estado estacionario de creep	
- Modelos simplificados de estimación de vida a la fatiga de bajos ciclos de Coiled Tubing	
- Análisis del ablandamiento cíclico de Inconel 718 basado en tensiones de retroceso y fricción	
- Aplicación de la termografía infrarroja a la caracterización de la resistencia a la fatiga en materiales estructurales	

- Software para la determinación de la temperatura $T_{\scriptscriptstyle 0}$ en la región de transición dúctil _____ 721 frágil

- Fatigue behaviour of ultra-high strength steel butt-welded joints manufactured with _____ 725 different welding processes

- Localización de emisión acústica como herramienta para el monitoreo de fracturas _____ 727 en rocas

Tópico 20: Procesos de fabricación de materiales

- Estudio del procesamiento de piezas cerámicas porosas basado en la impresión 3D
- Estudio de la influencia del secado infrarrojo en piezas de PET reciclado
- Microesferas modificadas con peri-xantenoxanteno (PXX) para su uso en sistemas 733 microfluídicos fotocatalíticos
- Microestructura y textura de barras de acero martensítico MS1 obtenidas por735 impresión 3D
- Comportamiento coloidal y reológico de suspensiones acuosas de metazirconato
- Materiales cerámicos porosos obtenidos por infiltración de polímeros precerámicos 739 en ´templates´ de madera
- Estudio experimental de la aplicabilidad de MQL en rectificado de ADI y su
- Estudio de maquinabilidad de IADI y ADI en operaciones de taladrado
- Comportamiento térmico y mecánico de filamentos de PLA estirados en estado 745 sólido
- Reciclado de envases multicapa de polipropileno/aluminio: relación estructura747 propiedades
- Desempeño funcional de acoples de acero con memoria de forma fabricados por 749 diferentes métodos
- Estudio de la superaleación NCF 3015 procesada mediante manufactura aditiva 751
- Selección y optimización teórica de compuestos para la elaboración de espumas de
- Obtención de copolímeros a través de reciclado mecánico de PE y poliamida de 755 deshecho





Resúmenes de Conferencias Plenarias



Lithium-ion batteries: research, developments, and challenges for cathodes materials



In this talk, I will discuss the current LiBs cathode materials developments. The work done in our Millennium Nucleus of Multifunctional Materials for Applied Surface Science, MultiMat, using nanostructured VO-systems will be highlighted with the synthesis of bulk delta-type vanadium oxides and vanadium pentoxide thin films. The latter is a model system to understand the cathode-electrolyte interface formation, a topic of utmost importance in LiBs as it determines the electrochemical performance of the battery. Finally, we will discuss the social and environmental challenges that LiBs technology

imposes in our Latin-American countries.

La **Dra. Judit G. Lisoni** es Profesora Titular de Universidad Austral de Chile y Directora Ejecutiva del Core Facility Unidad de Microscopía Electrónica, un centro de referencia Zeiss para Latinoamérica. La investigación de la Dra. Lisoni correlaciona las propiedades microestructurales de materiales, la influencia de las metodologías de fabricación y el impacto en su conducción eléctrica y propiedades mecánicas. Cuenta con más de 90 publicaciones, +80 contribuciones en conferencias, y es coinventora de 9 patentes.



La Comisión Nacional de Energía Atómica y el desarrollo de materiales en nuestro país



Dra.Adriana Cristina Serquis

La Dra. Adriana Cristina Serquis (nacida en Buenos Aires, Argentina, el 7 de noviembre de 1967) es Licenciada en Ciencias Físicas en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires (1993) y Doctora en Ciencias Físicas del Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo (2000). Su línea de investigación se enmarca en desarrollar técnicas avanzadas de caracterización de materiales para energías limpias, donde estudió la síntesis y caracterización de materiales superconductores y óxidos nanométricos para celdas de combustible de alta temperatura. Es presidenta de la

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) desde el año 2021 e investigadora principal del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). En 2014 obtuvo el Premio Nacional L'Oréal-UNESCO "Por las Mujeres en la Ciencia" por su aporte al uso racional de la energía eléctrica



Desafíos del vidrio plano en el desarrollo sustentable del cono sur



Lic. Lorena Piazze

En esta conferencia se discutirán sobre el desarrollo de mercados sustentables, las oportunidades de reciclaje y la adaptación a nuevas energías y desafíos de esta industria.

Lic. Lorena Piazze

VIDPIA Vidrios Piazze. Contadora Pública Nacional. Lic. Administración de Empresas. Diplomada en Recursos humanos. Directora Comercial de VIDPIA Vidrios Piazze, la compañía de mayor trayectoria en el multiprocesado de Cristales para Arquitectura de Latinoamérica. Directora CAVIPLAN, Cámara

Argentina del Vidrio Plano.

- Co Fundadora CADER, Cámara Argentina de Energías Renovables.

- Presidente Voces Vitales Cono Sur (2013-2021)

- Representante Voces Vitales Argentina, delegación Córdoba.



Los materiales ante los desafíos de Vaca Muerta



Dr. Walter Morris

En esta conferencia se presentarán las tendencias y los desafíos que plantea el desarrollo de la principal formación NoC del país, recorriendo los principales procesos del Upstream (Perforación, cementación y terminación, producción y abandono).

Entre los aspectos a describir están las aleaciones utilizadas en herramientas de perforación direccional, el empleo de polímeros para las aislaciones de pozo, los problemas asociados a erosión durante la terminación y las aleaciones disolubles empleados en los tapones de fractura, los materiales resistentes a la

corrosión para las instalaciones de producción, entre otros.

Dr. Walter Morris

Ingeniero Mecánico de la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP). Master en Ciencia e Ingeniería de la University of South Florida, EE.UU., Doctor en Ciencia de los Materiales de UNMdP. Entre 1996 y 2000 realizó su trabajo de tesis doctoral en la Div. Corrosión de INTEMA y en el área de Materiales del Centro Atómico Constituyentes - CNEA.

Más de 20 años de experiencia en la industria del Oil & Gas. Entre 2000 y 2012 ocupó la posición de Product Champion de Desarrollo en San Antonio Internacional. Desde 2012 a la fecha trabaja en Y-TEC, inicialmente como Product Champion de Materiales y luego como Gerente de Ingeniería y Materiales. Actualmente se desempeña como Lider de Tecnologías de Pozo e Instalaciones de Superficie.

Cuenta con más de 80 publicaciones en revistas científicas y del ambiente de Oil & Gas y 3 patentes de invención.



Resúmenes de Conferencias Semiplenarias



La deformación plástica severa como medio para nanoestructurar materiales metálicos



José María Cabrera, catedrático de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la UPC desde el año 2008, es director general de la Fundación CIM UPC desde 2021, centro tecnológico de la Universitat Politècnica de Catalunya \cdot BarcelonaTech (UPC) especializado en investigación, innovación, transferencia tecnológica y formación en el ámbito de la fabricación digital.

Es Doctor Ingeniero Industrial por la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC), habiendo recibido por su tesis doctoral el premio extraordinario de doctorado (1995) de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros

Industriales de Barcelona. Asimismo, su proyecto de fin de carrera fue galardonado con el primer premio (1992) a los citados proyectos por el Colegio y Asociación de Ingenieros Industriales de Cataluña.



Tomografía de haz de iones focalizado: comparación de las técnicas de ga-fib y plasma fib en el análisis 3d de materiales



Dr. Flavio Soldera

Flavio Soldera (Dr.-Ing.) nació en Argentina, en 1973. Estudió Ingeniería Mecánica en la Universidad Nacional del Comahue (1997). En 2005 obtuvo su doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales en la Universidad de Saarland en Saarbrücken (Alemania). Desde 2005 coordina programas internacionales de estudio e investigación en el campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales y desde 2008 es el director general de la Escuela Europea de Materiales (EUSMAT). Sus intereses científicos incluyen: materiales avanzados para aplicaciones eléctricas; análisis 3D de micro/nanoestructuras; y aplicaciones

de microscopía electrónica y haz de iones focalizado.



La odisea de la Transferencia Tecnológica



Dra. Silvia Goyanes

Dra. Silvia Goyanes. Doctora en Ciencias Físicas. Investigadora Superior CONICET y Profesora Titular del Depto de Física-FCEyN-UBA. Publicó más de 140 artículos en revistas internacionales indexadas, 20 capítulos de libros y 7 patentes concedidas. Ha dirigido 13 tesis doctorales y actualmente dirige otras 5. Fue directora de varios subsidios nacionales y de colaboración internacional. Fue asesora de YPF-Tecnologías, tiene varios convenios con empresas. Ha recibido varios premios nacionales e iberoamericanos (SEGIB, L'Oreal-Unesco nacional, Premio Senador Domingo Faustino Sarmiento del Honorable Senado

de la Nación Argentina, Premio Ada Byron 2020 a la mujer tecnóloga, Premio Consagración en Ingeniería otorgado por la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (ANCEFN) y Premio Jorge Sábato 2021.


Recientes investigaciones sobre Hormigón Reforzado con Fibras



Dr. Raul Luis Zerbino

Dr. Raúl Luis Zerbino. En esta conferencia se dará un breve panorama de sus aplicaciones tradicionales y las alternativas y temas explorados en los últimos años. Profesor Asociado Facultad de Ingeniería UNLP e Investigador Principal del CONICET. Es ingeniero hidráulico y civil (FI UNLP. 1980, 1983). Obtuvo el título de Doctor en Ingeniería (FI UNLP, 1998) y realizó una formación postdoctoral en la UPC (2005-6, Barcelona, España). Ha dictado más de 30 cursos de postgrado relacionados con la especialidad desde 1985 hasta la fecha. Autor de más de 100 trabajos en revistas con referato nacionales e internacionales, más de 150

publicaciones en congresos, varios capítulos de libros y numerosos trabajos de transferencia y servicios a la industria. Consigna la dirección de tesis doctorales y de magíster, y la formación de numerosos becarios. Especialista en Tecnología del hormigón, sus principales intereses se relacionan los procesos de fractura y propiedades mecánicas del hormigón, el desarrollo de hormigones especiales en particular hormigones con fibras, hormigones de alta resistencia, hormigones autocompactantes y el aprovechamiento de residuos.



Aplicaciones de microscopía electrónica de doble haz FIB-SEM para el estudio de materiales



Alberto Baruj

Dr. Alberto Baruj. Se realizará una presentación introductoria a una herramienta potente para el estudio de materiales: un microscopio electrónico de barrido (SEM) provisto de un haz enfocado de iones (FIB). En esta exposición se hará un repaso sobre las principales características de un microscopio de doble haz, con énfasis en su utilización para la caracterización de materiales. También se hará una introducción a la técnica FIB y sus posibilidades de aplicación para el estudio y la manipulación de materiales a escala microscópica.

Alberto Baruj

Investigador Principal de CONICET y CNEA, Centro Atómico Bariloche, Fisicoquímica de Materiales. Profesor Adjunto en el área de Ingeniería del Instituto Balseiro, U. N. Cuyo – CNEA. Temas principales de trabajo: tecnología de sistemas metal-hidrógeno, desarrollo de aceros martensíticos, microscopía electrónica, desarrollo de tecnología. Participación en actividades de desarrollo y transferencia de tecnología: desarrollo de un sistema de análisis de corrosión de tuberías para TGS, diseño de sistemas para separación y recuperación de hidrógenos en procesos industriales. Publicaciones científicas en transformaciones de fases en aceros y aleaciones de alta entropía, materiales formadores de hidruros y diseño de equipamiento para caracterizar materiales con hidrógeno. A cargo de un microscopio electrónico de barrido con haz enfocado de iones (SEM-FIB) en el Centro Atómico Bariloche.

Desarrollo de materiales para la industria aeroespacial



Ing. Federico Larco. En el marco de los proyectos para uso aeroespacial que VENG SA lleva a delante, se ha detectado la necesidad de desarrollo e innovación en tecnologías asociadas. En este aspecto, entre otras, VENG S.A. está trabajando en diferentes líneas, las cuales generan transferencia tecnológica y un aporte efectivo a la industria. Una es un tanque estructural prototipo soldado por Friction Stir Welding (FSW) en el marco del programa ISCUL – Inyector Satelital de Cargas Útiles Livianas, prototipo que constituye un hito dentro del desarrollo de vehículos lanzadores de cargas livianas. Friction Stir Welding es un método de

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

soldadura en estado sólido desarrollada por The Welding Institute (TWI) en la década de los '90, el cual permite la obtención de una mayor eficiencia de junta respecto a la soldadura por fusión en ciertos materiales, como las aleaciones de aluminio. Otra línea es el proceso de manufactura aditiva por electrodeposición, con aplicación del electroforming y electroplating en cámaras regenerativas. También se trabaja en el desarrollo de cámaras de combustión ablativas. Recubrimiento interno y externo. Y por último en aplicación de resinas fenólicas para uso en tanques de presurizante y propelente de lanzadores.

Federico Larco es Ingeniero Aeronáutico de la Universidad Tecnológica Nacional, FR Haedo, especializado en sistemas de tecnología aeroespacial. Cuenta con 18 años de experiencia en las áreas estructural, térmica y de mecanismos en la industria aeroespacial; habiendo participado, entre otros, en los proyectos SAC-D, SAOCOM y SABIA-Mar, 20 años de docencia universitaria, en las áreas de mecánica de los fluidos y sistemas de control. Profesor titular en UTN F.R. Haedo. Es responsable de Mecánica, estructuras y aerotermodinámica en VENG S.A., y responsable del segmento de lanzamiento para el SABIA-Mar (CONAE).



Resúmenes extendidos de las presentaciones



ESTUDIO TERMOGRAVIMETRICO DE LA RECUPERACIÓN DE LI Y Co A PARTIR DE BATERÍAS ION LITIO AGOTADAS MEDIANTE CLORACIÓN CON MgC₁₂

Oriana Barrios^(1,2) *, Yarivith González^(1,2), Jorge González^(1,2), Lucía Barbosa^(1,2), Pablo Orosco⁽³⁾

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), A. Brown 1455, San Luis, D5700, Argentina.
 ⁽²⁾ Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia (FQBF), UNSL, Ejercito de los Andes 950, San Luis, D5700, Argentina.
 ⁽³⁾ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Materiales Avanzados en Acumulación de Energía de Jujuy (CIDMEJu), Av. Martijena s/n, Jujuy, Y4612, Argentina
 *Correo Electrónico (autor de contacto): orianabarrios2511@gmail.com

Correo Electronico (autor de contacto), orianabarrios2511@ginar

1. RESUMEN

En los últimos años la demanda de baterías de ion-litio (LiBs) ha incrementado significativamente debido al aumento del consumo de aparatos electrónicos y a los avances tecnológicos que se han logrado en la actualidad. Esto a su vez ha causado un incremento considerable de los volúmenes de baterías al final de su vida útil, generando un gran impacto ambiental sobre la biodiversidad cuando estas son depositadas en basurales o rellenos sanitarios [1,2].

Una gestión adecuada para reducir esos efectos negativos sobre el medio ambiente es el reciclado de las baterías de ion-litio agotadas [3]. La cloración puede ser una alternativa para el reciclado de baterías ion-litio agotadas, ya que ha demostrado ser un método eficiente y económico en la recuperación de metales contenidos en muestras sólidas de variada naturaleza tales como óxidos, silicatos y sulfuros [4,5].

En este trabajo se investigó la recuperación de los metales litio y cobalto contenidos en el cátodo de las LiBs agotadas mediante cloración usando cloruro de magnesio como agente clorante (MgC_{12}) .

Se realizaron ensayos en condiciones no-isotérmicos e isotérmicos de la mezcla compuesta por óxidos mixtos provenientes de los cátodos de baterías marca Samsung, identificados como MSO y $MgC_{12.6}H_2O$ marca Biopack (99 %p/p), usado como agente clorante. La reacción de cloración fue seguida en un analizador termogravimétrico adaptado para operar en atmósferas corrosivas [6]. Se estudió la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción en la extracción de litio y cobalto. Los reactivos, los productos y los residuos sólidos de la cloración fueron caracterizados mediante espectrometría por absorción atómica (EAA) y difractometría de rayos X (DRX).

Los resultados experimentales mostraron que la extracción de litio en forma de LiCl comienza a 500 °C. Además, a esa temperatura se observó la formación de Co_3O_4 . A mayores temperaturas, la recuperación de estos metales aumenta alcanzando altos valores de extracción.



Figura 1. Sistema de reacción.

2. REFERENCIAS

1. C. M. Costa, J. C. Barbosa, R. Gonçalves, H. Castro, F. J. Campo, & Lanceros-Méndez, Recycling and environmental issues of lithium-ion batteries: Advances, challenges and opportunities. Energy Storage Materials, 2021. 37: p 433-465.

2. D. Dutta, A. Kumari, R. Panda, S. Jha, D. Gupta, S. Goel, M. Jha, Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries. Separation and Purification Technology, 2018. 200: p. 327-334.

3. C. Liu, J. Lin, H Cao, Y. Zhang, Z. Sun, Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review, Journal of Cleaner Production, 2019. 228: p. 01-813.

4. P. K. Jena, E. A. Brocchi, Metal Extraction through chlorine metallurgy, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1996. 16: p. 211-237.

5. P. Orosco, L. Barbosa, M. Ruiz, Materials Research Bulletin, Synthesis of magnesium aluminate spinel by periclase and alumina chlorination, 2014. 59: p. 337-340.

6. F. Tunez, J. González, M. Ruiz, "Aparato de laboratorio para realizar termogravimetrías en atmósferas corrosivas y no corrosivas," Patente AR053676A1, P060100450. Boletín de Patentes INPI No 411, 19-20, 05/2007.



PROCESO DE EXTRACCIÓN DE TIERRAS RARAS CONTENIDAS EN UN MINERAL RICO EN ÓXIDOS DE HIERRO

Diego Tamayo⁽¹⁾*, Francisco Carrillo⁽²⁾ Antonia Martínez(1)

(1) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila, México(2) Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Monclova, Coahuila, México

*Correo Electrónico (autor de contacto): dtamayo@uadec.edu.mx

1. RESUMEN

Las tierras raras (REE por sus siglas en inglés: Rare Earth Elements) no existen como metales naturales por lo cual se encuentran en la naturaleza contenidas en minerales en estado sólido. Existen más de 250 minerales que contienen REE, sin embargo, solo tres (bastnasita, monacita y xenotima) son explotados por ser económicamente rentables a escala comercial. La bastnasita es el principal mineral portador de REE (Mountain Pass, CA, EE. UU y Bayan Obo, China), y los otros dos existen como depósitos de arenas pesadas [1]. El procesamiento para el beneficio de estos minerales ricos en REE ha sido ampliamente estudiado, con el objetivo de diseñar diagramas de flujo para su procesamiento [2]. Su procesamiento y beneficio establecen combinaciones de procesos de gravimetría, separación magnética y flotación [3,4].

El material utilizado para este trabajo (Mineral R) proviene del norte del Estado de Coahuila, México. Se reporta que en esta zona la mineralización está alojada en estructuras de cuerpos lenticulares y tubiformes en posición vertical y como diseminaciones en cuerpos intrusivos de skarn de carbona tita y ferrocarbonatita.

En forma cuantitativa, la mayor concentración está en el mineral de hierro (con excelentes características magnéticas) y zinc a partir del valor económico; la parte más valiosa está formada por cuerpos de morfología de venas grandes con altas concentraciones de fosfatos de apatita, con grados de hasta 2% y 4% de óxidos de elementos de REE contenidos juntos con fosforo que varía entre el 5% al 25%.

El primer paso fue llevar a cabo la caracterización del mineral, (Tabla 1). Se determinó la composición elemental mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X, con el objetivo de poder identificar los elementos de mayor abundancia del material de estudio.

Se presentan los avances del procesamiento de un mineral de hierro con contenidos de REE. Se realizó flotación utilizando ácido graso y depresores de Fe y Si. Las colas de flotación fueron procesadas por separación magnética. El material no magnético fue lixiviado utilizando HCl y H2SO4 con la finalidad de investigar la influencia del tipo y concentración de ácido. Los resultados obtenidos indicaron que el HCl es el agente más eficiente.



Tabla 1. Composición química del mineral de cabeza.

Elemento	%
Si	11.25
Р	2.74
Ca	11.73
Mn	1.94
Fe	47.30
Zn	1.97
REE	ррт
La	810
Ce	1000
Pr	740
Nd	620

2. REFERENCIAS

1. Kim, K., & Jeong, S. (2019). Separation of monazite from placer deposit by magnetic separation. Minerals, 9(3), 149. 2. Cui, H., & Anderson, C. G. (2017). Alternative flowsheet for rare earth beneficiation of Bear Lodge ore. Minerals Engineering, 110, 166-178.

3. Rejith, R. G., & Sundararajan, M. (2018). Combined magnetic, electrostatic, and gravity separation techniques for recovering strategic heavy minerals from beach sands. Marine Georesources & Geotechnology, 36(8), 959-965.

4. Xiong, W., Deng, J., Chen, B., Deng, S., & Wei, D. (2018). Flotation-magnetic separation for the beneficiation of rare earth ores. Minerals Engineering, 119, 49-56.



Yarivith González^(1,2)*, Oriana Barrios^(1,2), Pablo Orosco⁽³⁾, Lucía Barbosa^(1,2)Jorge González^(1,2).

Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET), A. Brown 1455, San Luis, D5700, Argentina.
 Facultad de Química Bioquímica y Farmacia (FQBF), Universidad Nacional de San Luis, Ejército de los Andes 950, San Luis, D5700, Argentina.

(3) Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Materiales Avanzados en Acumulación de Energía de Jujuy (CIDMEJu), Av. Martijena s/n, Jujuy, Y4612, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): yarithgon11@gmail.com

1. RESUMEN

El uso abundante de baterías ion litio (LIBs) en una amplia variedad de dispositivos y vehículos eléctricos, a comenzado a generar un gran número de baterías agotadas, que contienen entre otros, metales valiosos tales como Li y Co presentes en la estructura del óxido LiCoO2[1].. En este trabajo se estudia una alternativa de tratamiento de LIBs agotadas de teléfonos celulares, mediante el proceso pirometalúrgico de carbocloración usando gas cloro como agente clorante y carbón comercial como agente reductor. Se empleó como sólido reactivo, el material catódico extraído de las LIBs, previamente sometido a un pre-tratamiento térmico de calcinación a 400°C por 40 min. El material catódico y el carbón se mezclaron en proporciones adecuadas, obteniéndose así la mezcla reaccionante. [2,3].

El sistema de reacción de carbocloración estudiado se puede resumir como:

 $LiCoO_2 + C + Cl_2(g)$ Cloruros metálicos + Óxidos metálicos + CO_2

Los reactivos y productos de la reacción de carbocloración, se analizaron por difracción de rayos X (DRX). El difractograma de rayos X del material catódico mostró que el mismo está compuesto principalmente por la fase LiCoO₂ y en menor medida por LiMn₂O₄. Los ensayos experimentales se realizaron en un sistema termogravimétrico apto para trabajar en atmósferas corrosivas [4]. La mezcla reaccionante fue calcinada en atmósfera de Cl_2/N_2 (40/20 mL/min) desde temperatura ambiente hasta 850 °C usando un programa de calentamiento de 5°C/min. En la curva termogravimétrica (TG) resultante, se pudieron identificar zonas significativas de incremento de masa. Se construyó una curva DTG para determinar el comienzo y final de cada zona y la temperatura a la cual ocurre la máxima velocidad de incremento de masa. En base a este análisis, se realizaron posteriormente una serie de experimentos isotérmicos para identificar los productos formados en el rango de temperatura estudiado. Seguidamente, se obtuvieron los patrones de DRX de las muestras residuales a partir de los cuales se identificaron las fases del LiCl y de Co₃O₄. Los resultados de estos análisis permitieron corroborar que a temperaturas relativamente bajas se favorece la carbocloración total del litio presente en la estructura de LiCoO₂.

Los análisis muestran que la carbocloración resulta una vía alternativa para la recuperación del litio como LiCl y cobalto como Co_3O_4 a partir del material catódico de las baterías agotadas. Estos productos pueden separarse fácilmente debido a que LiCl es muy soluble en agua.



2. REFERENCIAS

1.Mossali, E., Picone. N., Gentilin., L., Rodriguez. O., Pérez, J., Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. Journal of Environmental Management, 2020 p. 264-276.

2. Y. González, O. Barrios., L. Barbosa, J. González. "Preliminary Study on The Carbochloration Of Lithium And Cobalt Present In Spent Lithium Ion Batteries. "XV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. Argentina, 2021.

3. Y. González, L. Barbosa, J. González. "Método para la extracción y separación de litio y cobalto de baterías ion-litio agotadas mediante reducción carbotérmica". Patente: P190103514 Tramite: 19238879. 2019.

4. F. Túnez, J. González, M. Ruiz, "Aparato de laboratorio para realizar termogravimetrías en atmósferas corrosivas y no corrosivas," Patente AR053676A1, P060100450. Boletín de Patentes INPI No 411, 19-20, 05/2007.



EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ACTIVACIÓN DEL ION PERSULFATO EN LA LIXIVIACIÓN DE UN CONCENTRADO CALCOPIRITICO EN MEDIO ÁCIDO

Patricio Navarro, Daniel Espinoza, Cristian Vargas, Roberto Garay, Raúl Ilabaca

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, Av. Libertador Bernardo O[´] Higgins, Santiago, Chile.

patricio.navarro@usach.cl

1. RESUMEN

El agotamiento de los óxidos de cobre en Chile, se traduce en una disminución en el procesamiento de este tipo de mineral mediante la vía hidrometalúrgica [1]. Ante tal escenario, el tratamiento de sulfuros de cobre es cada vez más atractivo por estas vías, contrarrestando de esta manera la capacidad ociosa en las plantas hidrometalúrgicas.

Por otro lado, la lixiviación de sulfuros de cobre es difícil desde el punto de vista cinético, presentando dificultad para lixiviar el mineral sulfurado, en donde se utiliza convencionalmente como agente oxidante ion férrico [2], el cual posee un potencial electroquímico de 0,77 VENH; es por este motivo que es necesario investigar y estudiar nuevos procesos y/o reactivos, que sean capaces de mitigar esta problemática, asociada a una lenta disolución de cobre.

Este trabajo se basa en la determinación empírica y el estudio analítico, enfocado en la química y termodinámica del mecanismo de reacción del sistema, dirigido a la activación térmica sobre los 50°C del ion persufato, el cual posee un elevado potencial electroquímico de 2,1 VENH, este incremento en la temperatura trae como consecuencia la descomposición de este anión, lo que es determinante en la formación de diferentes especies altamente oxidantes, entre las cuales destacan el ácido caro o peroxosulfúrico (H_2SO_5), bisulfato (HSO_4 -)), peróxido de hidrogeno (H_2O_2), en donde dicha activación, actúa directamente en el aumento de la disolución de cobre; cabe destacar que uno de los principales productos de esta activación está asociado a la homólisis O-O que sufre el anión persulfato [3] tras ser activado sobre dicha temperatura, produciendo la formación de radicales libres (So_4^* -) con alto poder oxidante [4], superando al mismo ion persulfato, llegando a un potencial de 2,4 VENH, los cuales incrementan aún más el poder oxidante de la solución lixiviante.

Para las pruebas realizadas a un concentrado calcopirítico en medio ácido, se consideró una concentración de 165 g/L de anión persulfato a temperaturas de 25° C, 40° C y 60° C para un ciclo de lixiviación de 21 horas para todos los casos, manteniendo un pH fijo de 1.8. Transcurrido el ciclo de lixiviación, se determinó que un incremento en la temperatura permite obtener mayores disoluciones de cobre, las cuales presentan una tendencia ascendente, especialmente no lineal (figura 1), obteniéndose porcentajes de disolución de cobre (masa-masa) de un 6,6%, 18,4% y 50,33%, a 25°C, 40°C y 60°C respectivamente.



MAR DEL PLATA Del 2 al 6 de mayo de 2022

Figura 1. Disolución de cobre con 165 g/L de anión persulfato a temperaturas de 25°C, 40°C y 60°C y pH 1.8 para el sistema.

Cabe destacar las tendencias de las curvas presentadas en la figura 1, en donde, para temperaturas de 25°C la pendiente al finalizar el ciclo de lixiviación es prácticamente nula, mientras que a una temperatura de 40 °C la pendiente es levemente ascendente, pero en ambos caso, presentando una baja cinética de disolución, por contraparte, a una temperatura de 60 °C, existe una mayor pendiente ascendente, lo cual implica, una notorio incremento en la cinética de disolución.

2. REFERENCIAS

1. L. Ramírez, D. Villela, C. Kutscher, E. Castillo, J. Cantallopts. Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades COCHILCO. Santiago, Chile. 2017.

2. Velásquez, Torres, Toro. Leaching of chalcopyrite ore agglomerated with high chloride concentration and high curing periods. Hydrometalurgy. 2018, 181: p. 215-220.

3. Huang K C, Couttenye R A, Hoag G E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). 2002.

4. Ghauch A., Al Tuqan M. Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/H2O systems: Kinetics and products. American University of Beirut, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, Beirut, Lebanon. 2011.



Alexander Resentera⁽¹⁾*, Dalma Olima⁽¹⁾, Gustavo Rosales⁽¹⁾, Marcelo Esquivel^(2,3), Mario Rodriguez⁽¹⁾

⁽¹⁾ Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), ICB-FCEN-UNCUYO-CONICET, Padre Contreras 1300, CP 5500, Mendoza, Argentina.
 ⁽²⁾ Centro Atómico Bariloche (CNEA-CONICET), Av. Bustillo km 9.5, C.P.8400, Bariloche, Argentina.
 ⁽³⁾ Universidad Nacional del Comahue (UNCo), Quintral 1250, CP 8400, Bariloche, Argentina.

*Correo Electrónico: r alex 07@hotmail.com

1. RESUMEN

Recientemente, Resentera et al. investigaron las vías de reacción y la eficiencia de la extracción de litio desde α -espodumeno empleando NH₄HF₂ [1,2]. El mineral reacciona a bajas temperaturas, según la Ecuación (1), permitiendo extracciones de Li del 98% a 160°C durante 2 horas con una relación molar 1:17,5 LiAlSi2O6:NH4HF2, respectivamente [1,2].

 α -LiAlSi₂O₆ + 10,5NH₄HF₂ \rightarrow LiF + 2(NH₄)₃SiF7 + (NH₄)₃AlF₆ + 1,5NH₃(g) + 6H₂O(1)

El (NH₄)3SiF7 formado puede separarse en una etapa de lavado con agua, de acuerdo a su solubilidad, separando todo el silicio de la muestra. Luego, mediante la evaporación del líquido filtrado pueden recuperarse mezclas (NH₄)₃SiF₇/(NH₄)₂SiF₆ (mFSA), obteniéndo así un subproducto valioso de este proceso [1].

En este trabajo, se llevó a cabo la síntesis de sílice amorfa usando la mezcla de FSA obtenida como subproducto en el proceso de extracción de Li desde α -espodumeno con NH₄HF₂. La síntesis se realizó en un reactor de PVC con agitación constante durante una hora a 25°C, a partir de una solución al 13% (p/v) de la mFSA, a la cual se le adicionó NH₄OH 28% (p/p) hasta alcanzar pH 9. Finalmente, la solución se dejó reposar una hora y fue filtrada. El sólido obtenido fue caracterizado por DRX y ATR-FTIR (Figura 1). El producto obtenido mostró ser altamente higroscópico por lo que fue calcinado durante 1,5 h a diferentes temperaturas.

La Figura 1 (a) muestra un difractograma de la mFSA, obtenida a partir del proceso de extracción de Li [1]. En la mismo se observan las fases $(NH_4)_3SiF_7$ (PDF 01-073-1504) y $(NH_4)_2SiF_6$ (PDF 01-074-0944). La Figura 1 (b) presenta el DRX del producto obtenido, donde se observa un pico a 220, amplio y difuso en el rango angular de 10 a 35°, característico de un producto amorfo o con dominios cristalinos de tamaño menor a la determinación de la técnica de DRX. Además, no se observan otras fases cristalinas, según la sensibilidad de la técnica, esto indicaría una alta conversión.

Los espectros FTIR del producto calcinado a 80, 400 y 850°C del producto se presentan en la Figura 1 (c). Para 80°C, los picos más intensos son observados a 1081 cm-1, generados por los modos de estiramiento asimétrico TO del enlace Si-O, mientras que los hombros a 1185 cm-1 se deben a los modos LO [3]. También se observa el modo de flexión de Si-O a 451 cm-1. A 796 cm-1 se muestra la presencia de la vibración de estiramiento simétrica del grupo siloxano Si-O-Si. La humedad residual del sólido se observa en el pico de estiramiento O-H del agua característico a 3388 cm-1, aproximadamente, y el pico del modo de flexión a los 1634 cm-1[3]. La banda presente a 943 cm-1 corresponde a los modos de estiramiento Si-OH de los silanoles vecinales. El modo de estiramiento OH del grupo silanol vecinal se observa a 3640 cm-1, y el de los silanoles



Con la disminución de la humedad de 80 a 400°C, se produce un aumento de absorción a 3742 cm-1 en la banda de estiramiento O-H de los silanoles aislados. Esto concuerda, además, con las disminuciones en la absorción en el hombro a 3640 cm-1 debido al estiramiento O-H y la banda a 943 cm-1 del estiramiento Si-O de los silanoles vecinales, esto sugiere una disminución marcada en la concentración superficial de silanoles vecinales con hidratación superficial [3]. En este rango de temperatura, se esperaría que con la disminución de agua interfacial, los grupos silanoles dejen de cooperar en la formación de puentes de hidrógeno y se encuentren de manera aislada.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Finalmente, a 800°C también se observa una marcada disminución de la banda correspondiente a los estiramientos Si-OH, debido a la formación de Si-O-Si. El producto obtenido a esta temperatura no se rehidrata nuevamente y la conversión calculada fue del 98%.



Figura 1. Caracterización de materias primas (a) y productos (b y c)

2. REFERENCIAS

1. Jaskula, B.W., Mineral Commodity Summaries: Lithium, USGS, 2021.

2. Resentera, A.C., Esquivel, M.R., and Rodriguez, M.H., Low-temperature lithium extraction from α -spodumene with NH₄HF₂: Modeling and optimization by least squares and artificial neural networks. Chem. Eng. Res. Des. 167, p. 73–83, 2021.

 $3. Resentera, A.C., Rosales, G.D., Esquivel, M.R., and Rodriguez, M.H., Thermal and structural analysis of the reaction pathways of α-spodumene with NH4HF2. Thermochim. Acta. 689, p. 178609, 2020.$

4. Warring, S.L., Beattie, D.A., McQuillan, A.J., Surficial Siloxane-to-Silanol Interconversion during Room-Temperature Hydration/Dehydration of Amorphous Silica Films Observed by ATR-IR and TIR-Raman Spectroscopy. Langmuir 32 p. 1568, 2016.



CARACTERIZACIÓN MACRO Y MICROESTRUCTURAL DE ALEACIONES AL-SI OBTENIDAS POR SOLIDIFICACIÓN UNIDIRECCIONAL

Edgar R. Ibañez⁽¹⁾, Paula R. Alonso⁽²⁾, Alicia E. Ares⁽¹⁾

⁽¹⁾Universidad Nacional de Misiones (UNaM). Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN). Instituto de Materiales de Misiones (IMAM). Programa de Materiales y Fisicoquímica (ProMyF).
⁽²⁾Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). División Aleaciones Especiales. Departamento Transformaciones y Propiedades. Gerencia de Materiales. Gerencia de Área Energía Nuclear. Instituto Sabato.

* Correo Electrónico (autor de contacto): edgarfcf@gmail.com

1. RESUMEN

Generalmente, en los procesos de solidificación de aleaciones metálicas se espera que la estructura obtenida en la solidificación sea completamente columnar, o bien, completamente equiaxial. No obstante, bajo determinadas circunstancias de solidificación se produce una zona donde se encuentran presentes simultáneamente los granos columnares (Col.) y los equiaxiales (Eq.), esta zona donde coexisten ambos tipos de granos se denomina zona de transición de estructura columnar a equiaxial (TCE), ver la Fig.1(a). [1,2,3].

En el presente trabajo se realizó el estudio de la relación entre la macroestructura y la microestructura de aleaciones Al-Si solidificadas unidireccionalmente, en forma ascendente, determinando los parámetros térmicos de las aleaciones y los valores de microdureza Vickers.

Para realizar las experiencias se empleó un sistema de solidificación unidireccional ascendente, diseñado y construido en el lugar de trabajo por el grupo de solidificación. Se fabricaron y estudiaron aleaciones Al-Si con concentraciones hipoeutécticas, obteniéndose la TCE en todas las probetas. Mediante un adquisidor de datos se registraron las temperaturas durante todo el proceso de solidificación y luego se obtuvieron las curvas de temperatura versus tiempo para así poder determinar los parámetros térmicos de solidificación.

El estudio de la macroestructura (altura desde la base de la probeta, ancho y largo promedio de los granos columnares, tamaño promedio de los granos equiaxiales); se realizó mediante el corte longitudinal de las probetas y su posterior desbaste y ataque químico con reactivo Keller a tiempos de 5 a 25 s. La zona de TCE se ubicó visualmente y se midió su posición con respecto a la base de la probeta con una regla calibrada; con respecto a los granos columnares y equiaxiales su caracterización se realizó mediante el uso de la norma ASTM E112 [4]. Se pudo observar un efecto refinador de grano en ambas zonas columnar y equiaxial con respecto a la velocidad de enfriamiento y al aumento de contenido de aleante. Con respecto a la zona de TCE la misma se relacionó con valores de gradientes de temperaturas mínimas y con una leve recalescencia visible en algunas experiencias en las curvas de enfriamiento, también se pudo observar que la TCE se aleja de la zona de enfriamiento con respecto a la velocidad de extracción de calor.

La caracterización microestructural se realizó, en primera instancia, mediante un microscopio óptico marca Olympus® donde se obtuvieron imágenes de las dendritas y para así poder medir el espaciamiento dendrítico secundario (l 2) ver Fig. 1(b), e identificar las zonas de la fase α-aluminio y β-silicio y de esta forma describir su morfología y características a nivel microscópico. También, se realizaron observaciones mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo FEI QUANTA 200®. Igualmente, se realizaron ensayos de difracción de rayos-x en un equipo de DRX RIGAKU Smartlab SE® en las muestras ensayadas,



en las diferentes zonas de las probetas y con diferentes estructuras de granos, como así también se obtuvieron difractogramas en el plano longitudinal y radial, donde se identificaron las fases α -aluminio y β -silicio.

Finalmente, se realizaron medidas de microdurezas a lo largo y ancho de las probetas, empleando un microdurómetro marca Future Tech® y se contrastaron con los parámetros de solidificación y con el contenido de los aleantes presentes, Se observó un aumento de la microdureza con respecto al contenido de aleante, debido a que la microdureza medida fue mayor en la fase β -silicio que la fase α -aluminio, como así también fue mayor con el refinamiento de grano y con menores valores del 2.



(a)

Figura 1. (a) Macroestructura con TCE Al-3%Si. (b) Imagen de microscopio óptico de una dendrita.

2. REFERENCIAS

[1] R. S. Rozicki, A. I. Kociubczyk, G. R. Kramer, A. E. Ares, Observations of Microhardness and Evolution of Constituents in Al–Zn and Zn–Al Specimens with Columnar-to-Equiaxed Grain Transition, Minerals, Metals and Materials Series Volume Part F4, Pages 1081 - 10882018 International symposium on Light Metals, 2018 Phoenix, 11 March 2018 through 15 March 2018, Code 210859.

[2] W. Kurz and D.J. Fisher, Fundamentals of Solidification, Trans. Tech. Publications, 1984.

[3] W. Winegard and B. Chalmers, Trans. ASM, Vol 46, 1954, p 12.

[4] H. E. Boyer, And T. L Gall. Metals Handbook, Desk Edition. American Society for Metals, USA, p.p. 35-18. 35-19.



Sebastian Zappa^(1,2)*, John Jairo Hoyos⁽³⁾, Jonathan Gramajo⁽¹⁾, Leonardo Tufaro⁽⁴⁾, Hernan Svoboda^(2,3)

⁽¹⁾ Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Facultad de Ingeniería, Buenos Aires, Argentina
 ⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, CABA, Argentina
 ⁽³⁾ Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica, Buenos Aires, Argentina
 ⁽⁴⁾ Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): zappasebastian@hotmail.com

1. RESUMEN

Los aceros inoxidables supermartensíticos fueron desarrollados a partir de aceros inoxidables martensíticos clásicos, reduciendo el contenido de carbono para mejorar la soldabilidad y resistencia a la corrosión, agregando níquel para promover una estructura libre de ferrita y molibdeno para mejorar la resistencia a la corrosión. Las propiedades finales de la soldadura de este tipo de aceros son fuertemente dependientes de su microestructura, la cual es ajustada mediante diferentes tratamientos térmicos. Con la intensión de controlar la microestructura y optimizar sus propiedades mecánicas, es una práctica habitual en las soldaduras de estos aceros, someterlas a un revenido simple (intercrítico) o dobles revenidos (intercrítico + subcrítico). El revenido simple intercrítico buscan maximizar el contenido de austenita revertida en la microestructura a temperatura ambiente, mientras que los dobles revenidos buscan maximizar el contenido de austenita revertida y revenir completamente la martensita. Un tratamiento térmico inadecuado puede provocar cambios importantes en la microestructura y una severa disminución de las propiedades mecánicas [1, 2, 3].

El objetivo del presente trabajo es estudiar "in-situ" la transformación de la martensita en austenita, durante ciclos de tratamientos térmicos post-soldadura (simple y doble revenido) en un depósito de soldadura de acero inoxidable supermartensítico, mediante un simulador termomecánico (Gleeble) integrado a una línea de difracción de rayos X provenientes de una fuente de luz sincrotrón (S-XRD).

A este fin, se soldó un cupón de soldadura de metal de aporte puro mediante el proceso de soldadura semiautomático con protección gaseosa, utilizando un alambre tubular que deposita un acero inoxidable supermartensítico. La composición química fue determinada mediante espectrometría de emisión óptica, excepto los contenidos de C, O, N y S que se midieron mediante técnicas de combustión. La microestructura inicial fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y S-XRD. Para determinar las temperaturas críticas se realizó un ensayo de dilatometría. Conocidas las temperaturas críticas (AC1, Ac3 y Ms), se definieron las temperaturas de tratamiento térmico de revenido intercrítico (665 °C) y subcrítico (590 °C). El tiempo de mantenimiento se fijó en 15 min, para ambos casos.

Para estudiar la transformación de la martensita en austenita durante los tratamientos térmicos descriptos, se llevaron a cabo mediciones "in-situ" de S-XRD. Dichos tratamientos se realizaron en atmósfera de vacío (10-1 Pa). Los datos obtenidos durante las diferentes etapas, se registraron de manera continua en un rango de 20 de 28 a 490, identificando los picos de austenita correspondientes a los planos {111}, {200} y {220} y martensita / ferrita {110} y {200}, con un tiempo de adquisición de 3,15 segundos. Esto significa que cada 3,15 segundos se obtiene un





Figura 1: Mapa de intensidades difractadas y cuantificación microestructural

En ambas muestras SMSS(R) y SMSS(R+r) se observa un leve contenido de austenita retenida (del orden del 3%) en condición como soldado. Durante el calentamiento y mantenimiento a 665 °C (intercrítico) el contenido de austenita crece entre un 55 y 65%. Enfriada la muestra, luego del revenido intercrítico el contenido de austenita revertida estable a temperatura ambiente fue de un 40% para ambas condiciones. La estabilidad de la austenita generada durante el revenido intercrítico está asociado al enriquecimiento de Ni durante el calentamiento [1].

Durante el segundo revenido subcrítico (590 °C), aplicado a la muestra SMSS(R+r) se pudo observar durante el calentamiento, un leve aumento del contenido de austenita (de 40 % a 45 %), incluso a temperaturas por debajo de AC1. Esto podría estar asociado a que el contenido de elementos gammágenos en zonas cercanas a la austenita revertida es mayor y, por lo tanto, la temperatura crítica local es menor, pudiendo estar por debajo de los 590 °C. Zonas enriquecidas en elementos gammágenos actúan como lugares preferenciales para la formación de la austenita [1]. En este sentido, es interesante observar que la austenita revertida lograda durante el segundo revenido subcrítico fue completamente estable durante el posterior enfriamiento a temperatura ambiente.

2. REFERENCIAS

1. Zappa, S, et.al, In-situ X-ray diffraction analysis of reverted austenite in supermartensitic stainless steel weld deposits. Forces in Mechanics 6 (2022) 100067.

2. De-ning, Z., et al., Influence of Tempering Process on Mechanical Properties of 00Cr13Ni4Mo Supermartensitic Stainless Steel. JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH, INTERNATIONAL, 2010. 17(8): p. 50-54.

3. Escobar, J.D., et al., Compositional analysis on the reverted austenite and tempered martensite in a Ti-stabilized supermartensitic stainless steel: segregation, partitioning and carbide precipitation. Materials & Design, 2017. 15: p. 95-105.



Alejandro Mateos⁽¹⁾, María José Castillo⁽¹⁾⁽²⁾, Guillermo Lombera⁽³⁾, Marcelo Pelayo⁽⁴⁾

⁽¹⁾Laboratorio de Ensayos de Materiales y Estructuras (LEMEJ) – Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires, Junín, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ DEYTEMA – Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás, San Nicolás, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata – CONICET, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

(4) Instituto de ciencias y tecnología de los materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Lomas de Zamora,

Lomas de Zamora, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): aamateos@unnoba.edu.ar

1. RESUMEN

La soldadura de puntos por resistencia (RSW, por su nombre en inglés: Resistance Spot Welding), como proceso simple y rápido, es el proceso dominante en la unión de las carrocerías en la industria automotriz. Sin embargo, este proceso requiere de alto consumo de energía eléctrica [1]. Otra característica del RSW es que en ciertas zonas de la "pepita de soldadura" se supera la temperatura de fusión lo que genera que parte de la unión soldada, en algún momento, se encuentre en estado líquido y solidifique rápidamente pudiendo propiciar la aparición de defectos asociados a la solidificación [2].

El proceso FSSW (Friction Stir Spot Welding) genera puntos de soldadura al ablandar el material producto del calor generado por el roce entre una herramienta y la pieza de trabajo. Esta herramienta se compone de un pin y un hombro que cumplen funciones distintas; por un lado, el hombro se encarga principalmente de generar el calor y de comprimir el material plastificado y, el pin tiene por objetivo mezclarlo. Una de las principales desventajas que presenta el FSSW es que al momento de retirarse la herramienta de la zona de soldadura queda impresa la huella de ésta lo que provoca una falta de material en el centro de la unión. Esta particularidad presenta algunas características que afectan al desempeño mecánico de la unión, como así también, a su aspecto visual.

Una variante al FSSW es la técnica de Soldadura por Fricción Agitación por Puntos con Proyección (PFSSW, por su nombre en inglés: Projection Friction Stir Spot Welding) que utiliza una herramienta plana, sin pin, y dispone de una proyección o protuberancia en el soporte donde apoyan las placas a soldar que altera el flujo de material plastificado produciendo un mayor volumen de éste respecto a la variante Pinlees FSSW (sin proyección) [3]. El atractivo del uso del PFSSW radica en la ausencia de la huella provocada por la herramienta (keyhole) debido a la falta del pin, al mismo tiempo que genera bajas indentaciones comparables con las obtenidas por RSW.

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto de la velocidad de descenso de la herramienta y la velocidad de rotación sobre el comportamiento mecánico y metalúrgico de uniones soldadas por Fricción Agitación por Puntos con Proyección (PFSSW).

Los puntos de soldadura se ejecutaron sobre chapas de acero al carbono laminadas en caliente de calidad comercial de 0,91 mm de espesor disponiendo dos placas de forma traslapada (Figura 1). Las mismas fueron preparadas según lo indicado en la norma AWS D8.1M:2013 "Specification for Automotive Weld Quality - Resistance Spot Welding of Steel" [4].



Para la ejecución de las soldaduras se utilizó una fresadora CNC universal de 3 ejes modelo Mecatronic con una potencia de husillo de 3 HP. Los comandos del equipo se programaron en código G los cuales se mantuvieron constantes a lo largo del desarrollo experimental. Se dispuso además, de un dispositivo capaz de registrar la carga durante la ejecución de la soldadura.

La uniones se ejecutaron manteniendo la profundidad de desplazamiento constante y midiendo la carga máxima alcanzada. Las pruebas se realizaron utilizando 2 velocidades de rotación (1500 y 2000 RPM) y 3 velocidades de descenso (2, 4 y 8 mm/min) utilizando una herramienta plana de 16 mm de diámetro y una proyección de 10 mm de diámetro y 0,3 mm de altura. El tiempo de mantención fue de 3 segundos.

A fin de evidenciar el efecto de los parámetros utilizados, se realizaron ensayos de corte por tracción (STT) con una velocidad de 1 mm/min (según AWS D8.1M:2013) y perfil de microdureza Vickers HV0,1 (100 gf y 10 s de mantención de la carga). Además, se analizó metalográficamente a través de macro y microfotografías. Se pudo observar que la carga alcanzada en el ensayo de corte por tracción aumentó con el incremento de la velocidad de rotación para una velocidad de descenso dada. Adicionalmente, en general, se presenta la tendencia de que el aumento de la velocidad de descenso disminuye la resistencia al corte. Esto último se debe a que mayores velocidades de descenso generan tiempos de soldadura más cortos produciendo una menor adición de calor a la junta. Se encontró que la condición 8 mm/min de descenso y 1500 RPM alcanzó una mayor carga respecto a la de 4 mm/min de descenso y 1500 RPM debido a que durante la ejecución de la soldadura se evidenciaron vibraciones que alteran el normal desempeño del proceso e introducen efectos producto de la cargas dinámicas. Se evidencia también una correlación entre la indentación y la resistencia al corte para una velocidad de rotación dada. Por último, a partir de los perfiles de microdureza, se pudo observar que en la zona agitada se presenta un aumento producto del endurecimiento por deformación del material asociado al proceso de soldadura durante su ejecución.

En próximas experiencias se profundizarán los estudios realizados incrementando la velocidad de rotación para la velocidad de 8 mm/min, al mismo tiempo que se aumentará el número de probetas por condición a fin de confirmar las tendencias encontradas.

2. REFERENCIAS

1. Mousavizade, S. M., Pouranvari, M. Projection friction stir spot welding: a pathway to produce strong keyhole-free welds. Science and Technology of Welding and Joining. 2018

2. Shahrabadi, A.R; Mousavizade S.M.; Ezatpour, H.R.; MPouranvari, M. Achieving high mechanical performance in protrusion friction stir spot welding (PFSSW) of DQSK steel compared to other techniques. 2018

3. Farmanbar, N., Mousavizade, S.M., Elsa, M., Ezatpour, H.R. AA5052 sheets welded by protrusion friction stir spot welding: High mechanical performance with considering sheets thickness at low dwelling time and tool rotation speed. Mechanical Engineering Science. 2019

4. AWS D8.1M:2007. Specification for Automotive Weld Quality - Resistance Spot Welding of Steel. 550 N. W. LeJeune Road, Miami, Florida 33126, United States. 2007.

ESTUDIOS DE LA SOLDABILIDAD DE ACEROS INOXIDABLES EN UNIONES DISÍMILES

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Gerardo González(1,2)*, Mariana Poliserpi⁽¹⁾ Pere Barriobero-Vila ⁽³⁾, Esteban N. Raffo⁽¹⁾, Sebastian Zappa^(4,5), Mónica Zalazar⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Mecánica Aplicada, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400 Neuquén, Argentina.

⁽²⁾ CONICET-UNCo, Buenos Aires 1400, Neuquén, Argentina.

⁽³⁾ Institute of Materials Research, German Aerospace Center (DLR), Linder Höhe, 51147 Cologne, Germany.

⁽⁴⁾Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Camino de Cintura y Juan XXIII Lomas de Zamora, Buenos Aires, Argentina.

⁽⁵⁾Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Godoy Cruz 2290 Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: geradanielgonzalez@gmail.com

1. RESUMEN

El uso de los Aceros Inoxidables cumple un rol fundamental en la industria nacional de producción de O&G va que abarcan piezas tales como piping, capilares de invección y herramientas de medición de parámetros en el fondo de los pozos. Debido a que la unión de componentes mediante soldadura por fusión es un proceso de fabricación necesario para componentes estructurales de grandes dimensiones, es importante que las propiedades de esas zonas modificadas sean adecuadas para soportar los requerimientos de servicio demandados. En particular, las soldaduras disímiles representan un problema complejo ya que involucran la unión entre metales con distintas composiciones y propiedades. Este tipo de soldaduras resulta de gran importancia a nivel industrial ya que permite reemplazar materiales más onerosos abaratando los costos involucrados, pero sin perder las propiedades necesarias para el correcto funcionamiento de la estructura. En este aspecto, las soldaduras que combinan aceros inoxidables austeníticos (ASS) de microestructura 100% austenítica con aceros dúplex (DSS) y lean dúplex (LDSS) de microestructura 50% austenita y 50% ferrita, representan un campo de investigación fértil. En este trabajo, se estudió la soldabilidad en chapas de 6 mm de distintas uniones disímiles: ASS-DSS, DSS-LDSS y ASS-LDSS utilizando un aporte de acero inoxidable ER2209 y el proceso de soldadura GMAW con el modo de transferencia doble pulsado (PP). La microestructura obtenida en el metal de soldadura y la zona afectada por el calor (ZAC) se analizó mediante microscopía óptica (LOM) y electrónica de barrido (SEM). El porcentaje de fases se calculó a partir del análisis digital 2D de imágenes, así como considerando el volumen del material mediante difracción de rayos X de alta energía en la línea de luz P07-HEMS del sincrotrón alemán Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), utilizando un step de 700 µm y una longitud de onda de 0.142350 Å. El último análisis cuantitativo considera el método Rietveld.

Como se muestra en la Figura 1, en el caso de la unión DSS-LDSS los resultados preliminares mostraron que la microestructura del metal de soldadura está constituida por las fases ferrita y austenita en sus diferentes variantes. Los difractogramas evidenciaron las reflexiones asociadas a las fases principales, ferrita y austenita, como se presenta en la Figura 2. Tanto el análisis por imagen como por difracción de rayos X, reveló un porcentaje de ferrita mayor al 50% en el metal de soldadura, lo que puede observarse mediante el aumento de intensidad de las reflexiones correspondientes a esta fase a una distancia aproximada de 4.2 mm en la figura. El barrido de microdureza realizado en la pasada de raíz, reveló picos de máxima dureza (295 HV1) en el MS. La investigación presentada provee evidencia experimental para la obtención de uniones disímiles mediante un proceso de soldadura relativamente moderno como lo es el



GMAW-PP y su potencial aplicación en la fabricación de componentes mecánicos destinados a la industria hidrocarburífera de la región.



Figura 1: Microestructura del metal de soldadura en la unión DSS-LDSS. Con flechas se indica la austenita Widmnastätten (WA), la austenita intragranular (IGA) y la austenita en borde de grano (GBA).



Figura 2. Line scan de difracción de rayos X de alta energía de luz sincrotrón en la unión DSS-LDSS a lo largo de la pasada de raíz. La distancia 0 corresponde al LDSS, mientras que la distancia 10.5 al DSS.

2. REFERENCIAS

[1] Francis, R., & Byrne, G. (2021). Duplex Stainless Steels—Alloys for the 21st Century. Metals, 11(5), 836.

 [2] John C Lippold and Damian J Kotecki. Welding metallurgy and weldability of stainless steels. John Wiley & Sons, 2005.
 [3] Maurya, A. K., Pandey, C., & Chhibber, R. (2021). Dissimilar welding of duplex stainless steel with Ni alloys: A review. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 192, 104439



Alejandro Miranda ⁽¹⁾, Adrián Dunky ⁽²⁾, Leonardo Tufaro^{(1,3)*}, Guillermo Rubino ⁽²⁾, Hernán Svoboda ^(1,4)

⁽¹⁾Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

⁽²⁾Departamento de Validación de equipos y componentes, INTI Litoral – Sede Rafaela.

⁽³⁾ Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Laboratorio de Soldadura SOMyL, Av. General Paz 5445, B1650WAB, San Martín, Pcia. De Buenos Aires, Argentina.

⁽⁴⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Av. Godoy Cruz 2290, C1425FQB, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): ltufaro@inti.gob.ar

1. RESUMEN

La manufactura aditiva (AM) es una tecnología que ha revolucionado los procesos de fabricación en los últimos 20 años. Para el caso de materiales poliméricos ya es una tecnología madura, mientras que en el caso de su aplicación a materiales metálicos es aún un área de fuerte desarrollo. En este sentido, técnicas como Selective Laser Melting (SLM) o Electron Beam Melting (EBM) han sido las más estudiadas. Métodos de Deposición por Energía Directa (DED), entre los que se emplean fuentes de calor como el Láser o un arco eléctrico para la fusión de polvos o alambres son de más reciente desarrollo, apuntando a componentes de mayor tamaño [1].

Los aceros Maraging (MA) son conocidos por su excelente combinación de resistencia, tenacidad, soldabilidad y estabilidad dimensional durante los tratamientos térmicos, lo que los convierte en una alternativa efectiva para aplicación de ultra-alta resistencia mecánica, siendo ampliamente utilizados en industrias como aeronáutica y aeroespacial, entre otras [2].

La tecnología SLM se basa en la aplicación de un láser para la fusión de una capa de polvo prelocalizada, de forma generar capas de bajo espesor (15-50 micrones) que van conformando el componente a fabricar, permitiendo obtener geometrías complejas y minimizando el peso, el uso de materiales y energía. Esta tecnología es ampliamente empleada en la fabricación de componentes de aceros MA. Sin embargo, esta tecnología presenta un gran número de parámetros a ajustar, así como diferentes tratamientos térmicos post-impresión para este material en particular. Los parámetros de proceso presentan un fuerte efecto en la calidad del producto obtenido. Las distorsiones dimensionales, se encuentran asociadas a la existencia de tensiones residuales, siendo un aspecto relevante en cuanto la calidad de los componentes impresos. Los tratamientos térmicos aplicados a partes impresas en aceros MA se asocian en general al endurecimiento del material y al distensionado del componente.

El objetivo de este trabajo es caracterizar microestructural y mecánicamente probetas obtenidas mediante SLM de acero MAC300, bajo distintos tratamientos térmicos post-impresión.

A este fin se imprimieron tres probetas de 80x60x5 mm empleando un equipo EOS M290 400W y un polvo EOS MaragingSteel MS1 en atmósfera de Nitrógeno, y luego se aplicaron distintos tratamientos térmicos, obteniendo tres condiciones: "como impresa" AP, envejecida A (490°C - 6 horas) y distensionada y envejecida SR+A (980°C- 2 hs + 480°C – 6hs). Sobre cada una de las muestras impresas se realizaron cortes transversales, que se prepararon para observación metalográfica y posteriormente se analizó la presencia de defectos, la macro y microestructura y se determinaron perfiles de microdureza Vickers. Asimismo, se extrajeron probetas de tracción en la dirección de impresión (horizontal) y en la dirección de construcción (vertical), a partir de



las cuales se obtuvieron las curvas tensión-deformación, analizando el efecto de la orientación. Durante el corte de las muestras se observó que la AP presentó una mayor distorsión que la A y que la SR+A, siendo esta última la que menor nivel de distorsiones evidenció. Este hecho se asocia a las tensiones residuales resultantes de la impresión 3D, y al efecto del tratamiento térmico de distensionado aplicado a esta última muestra.

Sobre los cortes transversales puedo observarse la macroestructura de los cordones generados durante la impresión, sin detectarse defectos macroscópicos (Figura 1a). Asimismo, mediante observación microscópica pudo detectarse algún nivel de microporosidad en las muestras. En la Figura 1b y 1c puede verse la microestructura obtenida para las muestras AP y A.



Figura 1. a. Macrografía sobre corte transversal muestra AP, b. Microestructura muestra AP, c. Microestructura muestra A

En el caso de la muestra AP (Figura 1b) pueden verse la morfología de los cordones, así como la microestructura de martensita. En la muestra A (Figura 1c) se observó el oscurecimiento de la microestructura asociado a la precipitación de fases endurecedoras durante el tratamiento térmico de envejecido, así como la formación de austenita revertida (fase blanca).

En relación a las propiedades mecánicas, en todos los casos los perfiles de microdureza fueron uniformes en toda la altura de la muestra, siendo los valores promedio determinados para la muestra AP de 388 HV, para la muestra A de 600 HV y para la muestra SR+A de 599 HV. Estos valores son consistentes con lo esperado [2]. Los ensayos de tracción presentaron resultados consistentes con lo determinado en el ensayo de microdureza, mostrando un fuerte incremento en la resistencia mecánica de la muestra A, respecto de la AP.

Asimismo, no se observaron variaciones significativas entre la muestra A y la SR+A.

2. REFERENCIAS

1. Bintao Wu, Zengxi Pan, Donghong Ding, Dominic Cuiuri, Huijun Li, Jing Xu, John Norrish A review of the wire arc additive manufacturing of metals: properties, defects and quality improvement. Journal of manufacturing processes 35 (2018) 127-139.

2. Yongzhen Yao, Yuhua Huang, Bo Chen, Caiwang Tan, Yi Sua, Jicai Feng. Influence of processing parameters and heat treatment on the mechanical properties of 18Ni300 manufactured by laser based directed energy deposition, Optics and Laser Technology 105 (2018) 171–179.

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE UNA UNIÓN SOLDADA POR FRICCIÓN AGITACIÓN DE ALEACIÓN DE ALUMINIO 6061-T6

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Leonardo N. Tufaro^{(1,2)*}, Marcos Bergant⁽³⁾, Hernán G. Svoboda^(2,4)

⁽¹⁾ Departamento de Soldadura, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. General. Paz 5445, B1650WAB San Martín, Argentina.

⁽²⁾ GTSyCM3, INTECIN, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Av. Paseo Colón 850, C1063ACV Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Instituto Balseiro, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Universidad Nacional de Cuyo (UNCUYO), Av. Bustillo km 9,5, R8402AGP San Carlos de Bariloche, Argentina.

⁽⁴⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Godoy Cruz 2290, C1425FQB Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): ltufaro@inti.gob.ar

1. RESUMEN

La soldadura por fricción agitación (FSW) es un proceso de unión en estado sólido de aplicación creciente en la fabricación de componentes de aleaciones de aluminio y otros materiales. Una de las principales características de este proceso es la microestructura de grano fino en la zona agitada (ZA) resultante de la recristalización dinámica que tiene lugar durante la soldadura. Las aleaciones de aluminio termotratables presentan las mayores resistencias mecánicas, pero durante la soldadura son generalmente afectadas por el ciclo térmico generado, afectando las propiedades mecánicas de las uniones soldadas de este tipo de aleaciones. En este sentido, el comportamiento mecánico de las uniones soldadas por FSW de aleaciones de aluminio termotratables es un aspecto de relevancia, en particular el de la ZA.

El objetivo de este trabajo es realizar una caracterización mecánica de una unión soldada por FSW de AA6061-T6, analizando particularmente el comportamiento mecánico de la ZA. Se soldaron mediante FSW uniones a tope de chapas de AA6061-T6 de 150x75x3 mm con una velocidad de rotación de 680 rpm, una velocidad de avance 98 mm/min y un ángulo de inclinación de la herramienta de 1,50. La herramienta construida en acero para herramientas del tipo H13, estuvo compuesta por un hombro cóncavo de 12 mm de diámetro y un pin cónico liso con un diámetro mayor de 4,2 mm, un diámetro menor de 2,8 mm y una longitud de 2,9mm. Las uniones soldadas (US) producidas se inspeccionaron visualmente y se extrajo una muestra para observación macrográfica y medición de perfiles de microdureza Vickers empleando una carga de 500 gf, sobre un corte transversal a la unión siguiendo la línea media del espesor. Adicionalmente, se mecanizaron probetas para realizar ensavos de plegado de raíz, tracción transversal y arrancamiento tipo Kahn [1]. El material base (MB) también fue caracterizado mediante los mismos ensayos a fin de contar con valores de referencia. En los ensayos de tracción se realizó un análisis de deformaciones locales generadas durante el ensayo mediante Digital Image Correlation (DIC) a fin de analizar la distribución de deformaciones en la unión soldada, obteniéndose las curvas tensión-deformación locales.

Las uniones soldadas resultaron tener un buen aspecto superficial sin presentar defectos superficiales. Tampoco se observaron defectos en el corte transversal y se obtuvo una penetración total. Las probetas plegadas no mostraron ninguna fisura, resultando estos ensayos satisfactorios. Todos estos son indicadores de un buen flujo plástico durante el proceso de soldadura, especialmente en la raíz, que es donde suelen localizarse los defectos más relevantes.



Designación	HV (HV0,5)	σ _{UTS} (MPa)	र्झ (%)	TS (MPa)	UPE (N/mm)
MB	112 ± 2	363 ± 2	15,2 ± 1	470 ± 2	64,2 ± 2
US	53 ± 2 (*)	190	5,1	311 ± 3	213 ± 21

(

El perfil de microdureza para la US mostró una disminución de la misma desde el valor del MB hasta la de la ZA, presentando una reducción en la dureza del 47%. Esta disminución en la dureza está asociada a los fenómenos de solución, re-precipitación y sobreenvejecimiento que ocurren durante y luego del proceso de soldadura [2]. De los ensayos de tracción se obtuvieron la resistencia a la tracción (SUTS) y la deformación a fractura (ef). La eficiencia de junta (ef), definida como la relación entre la resistencia a la tracción de la US y del MB, resultó ser del 52%. La ef es similar a la reducción de dureza en la ZA, consistentemente con la ubicación de la fractura en el ensayo de tracción en la ZA (menor dureza) (Figura 1b). Además, se puede observar que el MB y la US presentaron superficies de fractura similares, dúctiles y a 45° de la dirección de la solicitación de tracción.



Figura 1. Probetas de tracción y arrancamiento tipo Kahn: a. MB, b. US.

De los ensayos de arrancamiento tipo Kahn se obtuvieron la resistencia al arrancamiento (TS) y la energía de propagación unitaria (UPE). La TS de la US resultó ser menor a la del MB, mientras que la UPE de la US fue 333% mayor a la del MB. Estos resultados con consistentes con lo reportado por Sun et al. [2]. La UPE puede asociarse a la tenacidad a la fractura, por lo que este aumento de UPE indica que la US presenta una tenacidad 3 veces mayor a la del MB [1,3]. Este aumento en la tenacidad estaría asociado principalmente a la microestructura de grano fino generada por la recristalización dinámica durante la soldadura en la ZA [2]. En la Figura 1 se puede observar que las probetas de los ensayos de arrancamiento tipo Khan presentaron fracturas del tipo single slant y que la dirección de la fractura es principalmente ortogonal a la dirección de la aplicación de la carga, por lo cual los ensayos se consideran válidos [1].

La ef en el ensayo de tracción de la US fue menor a la ef del MB. Sin embargo, esto no implica que la ductilidad de la ZA sea menor a la del MB. Por este motivo, se complementaron estos ensayos con un análisis de deformaciones locales generadas durante el ensayo de tracción.

2. REFERENCIAS

1. American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Tear Testing of Aluminum Alloy Products (ASTM B871 - 01). ASTM International, 2001.

2. Sun, Z., Yang, X., Li, X., and Cui, L., The local strength and toughness for stationary shoulder friction stir weld on AA6061-T6 alloy. Materials Characterization, 2016, 111: p. 114-121.

3. Kaufman, J.G., Fracture Resistance of Aluminum Alloys: Notch Toughness, Tear Resistance, and Fracture Toughness. ASM International, Ohio, 2001.



EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE SOLDADURA LÁSER EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN ACERO AISI 4130 EN APLICACIÓN AEROESPACIAL

Mercedes A. Duran^{(1)*}, Sebastián Ferinella⁽²⁾, Alberto Moglioni⁽²⁾, Hernán G. Svoboda^(1,3)

⁽¹⁾GTSyCM3, INTECIN, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Ciudad de Buenos Aires, Argentina.
⁽²⁾ENDE, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Argentina.
⁽³⁾Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

* mduran.ext@fi.uba.ar

1. RESUMEN

En el marco del desarrollo local de motores de combustión sólida para aplicaciones aeroespaciales de uso dual, la carcasa del componente es un aspecto crítico en cuanto a diseño y fabricación. La misma suele ser de construcción soldada, por lo que el procedimiento de soldadura debe cumplir ciertos requisitos según las normativas, que aseguren su integridad. El acero AISI 4130 es uno de los materiales históricamente empleados para estas aplicaciones por su buena combinación de alta resistencia (1000-1200 MPa) y buena tenacidad en condición de temple y revenido (TR) [1]. Sin embargo, su soldabilidad es limitada debido al contenido de carbono y elementos de aleación (Cr-Mo) los cuales le proveen al material una relativamente elevada templabilidad. Debido al ciclo térmico generado durante la soldadura, a lo largo de la unión se produce un gradiente microestructural, que genera la formación de martensita fresca de elevada dureza en la zona afectada por el calor (ZAC) de mayor temperatura y en el metal de soldadura (MS). Esto último conlleva a que se requiera un tratamiento post soldadura (PWHT) a fin de revenir la martensita y limitar la dureza en dichas zonas. Una de las formas de reducir el efecto de degradación térmica de la soldadura sobre el material, base es empleando procesos de alta intensidad de potencia, tales como EBW (Electron Beam Welding) y LW (Laser Welding), en lugar de procesos convencionales de soldadura por arco eléctrico, en los cuales se obtiene un cordón y un MS y ZAC de mayor tamaño [2]. En este sentido el proceso LW es ampliamente empleado para la soldadura de este tipo de componentes. Sin embargo, es escasa la información disponible sobre estudios sistemáticos de la influencia de los parámetros del proceso LW sobre las características del depósito de soldadura de aceros AISI 4130 en chapa fina.

Con ese objetivo, en este trabajo se estudió la soldadura LW pulsado sobre chapa de acero AISI 4130 de 2 mm de espesor, analizando el efecto de la potencia pico, (P_{pico} =400-2000 W) la velocidad de soldadura, (V=60 y 120 mm/min) y el foco superficie (f=0) o centro de la chapa (f=1)) sobre las características macro y microestructurales, defectos y perfiles de microdureza de los depósitos de soldadura obtenidos, a fin de desarrollar procedimientos de soldadura optimizados para la construcción de componentes estructurales aeroespaciales. La composición química del acero, expresada en porcentaje en peso (wt%) fue de: C=0,29; Mn=0,24; P=0,011; S<0,001; Si=0,23; Ni=0,02; Cr=0,93; Mo=0,18. El material se soldó en condición de recocido., mostrando una estructura ferrítico-perlítica, con una dureza de 180 HV.

Se realizaron soldaduras mediante el proceso LW-pulsado en configuración "cordón sobre chapa" (BoP), sobre muestras de 100x50 mm, utilizando un equipo Alphalaser AL-TW. En la Tabla 1 se muestran los parámetros de soldadura utilizados para cada condición analizada. La frecuencia de pulsado fue de F=15 Hz, con una duración de pulso de tp=20 ms, el diámetro del spot fue de Dspot=0,6 mm. Como gas de protección se empleó Ar con un caudal de Q_{Ar} =6 L/min. Sobre cada una de las probetas soldadas, se extrajeron cortes transversales a la mitad de la longitud de la probeta, los que se prepararon para observación metalográfica. Sobre ellos se



analizó la presencia de defectos, se midieron los tamaños de la ZAC y del MS, se analizó la microestructura de cada zona y se determinaron los perfiles de microdureza Vickers (Hv1), sobre la línea media del espesor.

Hom 1. I dramen os de soludada a minizados						
Probeta	Ppico (W)	v [mm/min]	f (mm)			
P1	400	60	0			
P2	2000	60	0			
P3	2000	96	0			
P4	2000	96	1			
P5	2000	120	1			

Tabla 1: Parámetros de soldadura utilizados

En la Figura 1 se muestran las macrografías de las muestras y los perfiles de microdureza de todas las condiciones analizadas. En el caso de los perfiles de microdureza la muestra P1 no se midió dada la baja penetración de esa condición.



Figura 1. a) Macrografías y b) Perfil de microdureza de las distintas condiciones analizadas

Para las muestras P1y P5 no se obtuvo penetración completa, evidenciando una falta de calor aportado debido a la baja potencia (P1) y excesiva velocidad de soldadura (P5). Para la muestra P2 se tiene un exceso de calor, asociado a una potencia demasiado levada y baja velocidad de soldadura. Finalmente, para las muestras P3 y P4 si se alcanzó a fundir la raíz., mostrando los mejores resultados en este sentido. En cuanto al tamaño de la ZAC y MS, se puede ver que, en relación al aporte térmico, las muestras con menor potencia y mayor velocidad presentan los menores tamaños de dichas zonas (P1, P5), presentando sin embargo el problema de la falta de penetración mencionado. Así, las condiciones que balancean ambos aspectos son las de las muestras P3 y P4. En cuanto al efecto del foco (f), puede verse en la comparación entre P3 y P4, donde se observa que para f=1 se tiene un cordón más uniforme en el ancho, con un acho del MS y ZAC algo mayor. En los perfiles de microdureza (Figura 1b) puede apreciarse el efecto del calor aportado, donde el perfil se ensancha a medida que el mismo aumenta. Por otro lado, la dureza máxima es similar para todos los casos alcanzando valores entre 500-540 HV, asociados a la dureza de la martensita fresca. Es interesante notar que el ancho del MS y de la ZAC no exceden los 3 mm hacia cada lado de la línea central del cordón, mientras que para el mismo material soldado por procesos de arco eléctrico se obtuvieron MS y ZAC aproximadamente a 5mm para cada lado del cordón [3], poniendo de manifiesto la reducción del tamaño de la junta en el proceso LW.

2. REFERENCIAS

1. Tseng K.H.; Shiu Y.J (2015). Effect of thermal stability of powdered oxide on joint penetration and metallurgical feature of AISI 4130 steel TIG Weldment. Powder Technology 286, 31-38.3.

2. J. R. Joshi, M. Potta, K. Adepu, R. K. Katta, M. R. Gandkidi. A Comparative Evolution of Microstructural and Mechanical Behavior of Fiber Laser Beam and Tungsten Inert Gas Dissimilar Ultra High Strength Steel Welds. Defence Technology 12 (2016) 464-472.

3. M. A. Duran, A. O. Miranda, H. G. Svoboda (2021). Soldadura GTAW-P de Carcasa de Motor de combustible Sólido en Acero AISI 4130. Primer Congreso internacional de Soldadura, Buenos Aires, Argentina.



EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO POST SOLDADURA SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE UNIONES SOLDADAS POR LÁSER EN ACERO MARAGING C250

Mercedes A. Duran^{(1)*}, Sebastián Ferinella⁽²⁾, Alberto Moglioni⁽²⁾, Hernán G. Svoboda^(1,3)

⁽¹⁾ GTSyCM3, INTECIN, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Ciudad de Buenos Aires, Argentina.
 ⁽²⁾ ENDE, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Argentina.
 ⁽³⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

* mduran.ext@fi.uba.ar

1. RESUMEN

El acero Maraging C250 (MA-C250) es un material con extra bajo carbono (0,01%) y 18 %Ni como aleante principal. Presenta ultra-alta resistencia, con elevada tenacidad y excelente soldabilidad, siendo utilizado en la fabricación de estructuras aeroespaciales soldadas, entre otras aplicaciones [1]. Dentro de los procesos de soldadura aplicables a este material en la industria aeroespacial, la soldadura láser (LW) produce una fusión localizada con alta intensidad de potencia, en relación a los procesos de soldadura por arco como GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) y PAW (Plasma Arc Welding), afectando un volumen de material menor, y alcanzando elevadas velocidades de enfriamiento, obteniéndose así una alta eficiencia de junta [3]. En general, este material se suelda en condición recocido y luego se somete a un tratamiento térmico post soldadura (PWHT) de envejecido a baja temperatura (440-520 °C) durante 3-5 horas, alcanzando una resistencia mecánica superior a los 1500 MPa [2]. Estas características hacen a este material altamente atractivo para aplicaciones críticas de elementos estructurales, como la carcasa de motores de combustible sólido [4].

El ciclo térmico de la soldadura produce modificaciones microestructurales formando distintas zonas entre las que pueden identificarse en forma general el Metal de Soldadura (MS) y la Zona Afectada por el Calor (ZAC). Como consecuencia de la aplicación del PWHT, la microestructura en dichas zonas está compuesta principalmente por martensita envejecida, asociada a la precipitación de fases endurecedoras. Adicionalmente, en el MS se forma austenita revertida (AR), producto de la microsegregación ocurrida durante la solidificación. La presencia de dicha fase en el MS puede afectar las propiedades mecánicas de la unión soldada [3]. La temperatura y tiempo de PWHT afectan la evolución microestructural y consecuentemente las propiedades mecánicas de las uniones soldadas [3].

En este trabajo se desarrolló un procedimiento de LW para chapa fina de acero MA-C250 para aplicaciones aeroespaciales, con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura de PWHT sobre la evolución microestructural y propiedades mecánicas de las uniones soldadas.

A partir de chapa de 2 mm de espesor de acero MA-C250 en condición de recocido, se soldaron probetas a tope de 100 x 100 mm mediante el proceso LW en modo pulsado, en una sola pasada, sin material de aporte y en forma mecanizada. La composición química del material base, expresada en porcentaje en peso (wt%) es: C=0,01; Mn=0,04; Si=0,09; P=0,009; S=0,003; Ni=18,2; Mo=4,87; Ti=0,40; B=0,003; Al=0,15; Co=7,96; Fe=Bal. Los parámetros utilizados fueron: Potencia pico P_{pico} [W]=2200; Frecuencia de pulso F [Hz]=14; tiempo de pulso tp (ms)=20; diámetro del spot D_{spot} [mm]=0,6; foco f[mm]=0 (centro de la chapa), gas de protección: Ar; Caudal de gas Q_{Ar} [L/min]= 10; velocidad (mm/seg) = 1,6. Posteriormente se realizaron PWHT a 480 (muestra P480) y 520 °C (muestra P520), durante 3 hs.

Sobre las probetas soldadas se realizó la caracterización macro y microestructural. Se analizó la presencia de defectos y se realizaron perfiles de microdureza Vickers (HV=1Kg) sobre la línea



media del espesor. Se analizaron las distintas zonas observadas mediante microscopía óptica y electrónica de barrido. Asimismo, se efectuaron ensayos de tracción transversales, de acuerdo con las recomendaciones de la norma ASTM E8.

A modo de referencia, las propiedades mecánicas del material, tanto en condición de recocido (R) como de envejecido (E), son: R: HV=350, σ 0,2=930 MPa, σ UTS=1038 MPa, ERot=7%; E480: 544 HV, σ 0,2=1446 (±5,4) MPa, σ UTS=1641 (±6,6) MPa, ERot=9% (±0,1); E520: 549 HV, σ 0,2=1711 (±52) MPa, σ UTS=1802 (±34) Mpa, ERot=4% (±0,7).

En la Figura 1 se muestra la macrografía de la probeta soldada, así como los perfiles de microdureza Vickers obtenidos para las distintas condiciones analizadas: "como soldada" (AW), P480 y P520.



Figura 1. Macrografía de unión soldada y perfiles de microdureza Vickers para AW, P480 y P520

En la macrografía, puede verse un cordón angosto (2 mm de ancho en la zona de la cara), con penetración total, sin presentar defectos como porosidad o socavado lateral. Asimismo, se observa la ZAC. El perfil de microdureza, para la condición AW muestra una zona de mínima dureza (310-330 HV) sensiblemente constante en el MS y en la ZAC totalmente recristalizada (+/- 3 mm), compuesta por martensita blanda. Luego en la ZAC intercrítica (ZAC-IC) y subcrítica (ZAC-SC) se produce un aumento de la dureza asociado al envejecido en la martensita del material base, producto del efecto del Co, el cual genera un proceso de incubación de las reacciones de precipitación, alcanzándose un pico de dureza en la transición ZAC-IC/SC.

Finalmente, en la ZAC-SC la dureza disminuye hasta alcanzar los valores del material base. Luego de los PWHT el material aumenta su dureza, debido a la precipitación de fase endurecedoras (Ni₃Mo, Ni₃Ti) en forma relativamente uniforme en toda la junta soldada (550 HV aprox.). En la zona del MS se observa una dureza levemente menor (500-510 HV), siendo más notoria para el caso de P520, la cual podría asociarse a la presencia de Ar. A su vez, se detecta una leve disminución de la dureza en el límite entre ZAC-IC y ZAC- SC, donde en condición AW se observó el pico de dureza. No se observaron variaciones significativas entre ambas temperaturas de PWHT. En los ensayos de tracción, para ambas temperaturas de PWHT se obtuvieron elevadas eficiencias de junta (ef>0,9).

2. REFERENCIAS

1. S. Sundaresan, M. Manirajan, B. Nageswara Rao (2010). On the fracture toughness evolution in weldments of maraging Steel Rocket motor case. Material and Desing. 2010, 31 4921-4926.

2. Z. Ding, B. Li, S. Y Liang . Phase transformation and residual stress of Maraging steel during grinding. Material Latters. 2015, 154, 37-39.

3. C. V. Gomes, M. J. Ribeiro Barboza, D. Ferreira da Silva, S. Lombardo, A. J. Abdalla. Caracterização microestrutural e mecânica do aço maraging 300 soldado por processo a laser e a plasma e posteriormente envelhecido. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo. 2016, Vol. 35, N°1, pp. 25-30.

4. S.V.S. Narayanan Murty, G.S. Rao, A. Venigopal, P.R. Narayanan, S.C. Sharma, K. M. George. Metallurgical analysis of defects in the weld joints of large-sized maraging steel rocket motor casing. Metallography Microstructure Analysis. 2014, 3:433-447.



ANÁLISIS DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE EN EL METAL DE SOLDADURADE UN ACERO MARAGING C250 MEDIANTE DILATOMETRÍA

Mercedes A. Duran^{(1)*}, Hernán G. Svoboda^(1,2)

⁽¹⁾ GTSyCM3, INTECIN, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Ciudad de Buenos Aires, Argentina. ⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

* mduran.ext@fi.uba.ar

1. RESUMEN

El acero Maraging (MA) C250 es un material con extra bajo carbono (0,01%) con un alto contenido de Ni (18%), Co (9%) y Mo (5%), junto a la adición de Ti (0,5%). Luego de un tratamiento térmico de envejecido de baja temperatura (440-520 °C durante 3-5 h) alcanza una ultra-alta resistencia mecánica (1500-1700 MP) junto a una excelente tenacidad, debido a la precipitación de fases intermetálicos, en una matriz martensítica altamente dislocada. Debido a sus propiedades son utilizados para la fabricación de componentes estructurales en diversas industrias como la aeroespacial y nuclear [1]. Una de las principales ventajas que tiene este tipo de aceros, es que puede ser soldado en estado de recocido, seguido de un tratamiento térmico post soldadura (PWHT) bajo las mismas características que el envejecido. El elevado contenido de Co permite disminuir el período de incubación de las reacciones de precipitación durante dicho tratamiento [2]. Además, pequeñas variaciones en los contenidos de Ni, pueden dar origen a la reversión de la austenita, la cual no transforma al enfriarse y permanece estable a temperatura ambiente. Durante la soldadura el acero MA experimenta un ciclo térmico que genera un gradiente microestructural dentro de la zona afectada por el calor (ZAC), en la que hacia zonas que alcanzan mayor temperatura se produce la austenización completa del material y que luego en el enfriamiento transforma en martensita. Por otro lado, hacia las regiones de la ZAC que alcanzan menores temperaturas el material pueden encontrarse en la región intercrítica (ZAC-IC) (entre las temperaturas A_{c1} y A_{c3}), descomponiéndose en una martensita empobrecida de elementos de aleación junto a una fina dispersión de austenita revertida estable y blanda. Finalmente, para las regiones donde se alcanzan temperaturas levemente inferiores a la A_{ct}(ZAC-SC), el material experimenta un ligero envejecido. Otro de los aspectos relevantes es la microsegregación, producto de la solidificación en el metal de soldadura (MS), en el que se generan zonas ricas en Ni, Mo y Ti, las cuales luego del PWHT, promueven la formación de islas de Ar estable entre los granos dendríticos del MS [2, 3]. Todos estos aspectos descriptos afectan a las propiedades mecánicas finales de las uniones soldadas de este tipo de materiales, por lo que la comprensión de la evolución microestructural en las uniones soldadas de aceros MA son un aspecto de relevancia.

Asimismo, no se han encontrado este tipo de estudios para muestras de MS en trabajos previos. El objetivo de este trabajo es estudiar las transformaciones de fase que tiene lugar en el acero MA C250 mediante dilatometría a fin de lograr una mejor comprensión de la evolución microestructural en las distintas zonas generadas durante la soldadura de este material.

A este fin se realizaron estudios dilatométricos, sobre dos tipos de muestras de acero MA C250: muestras de material base (MB) y muestras de MS de acero MA soldado mediante el proceso GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) en una sola pasada, sin aporte de material con protección de Argón, por lo que la composición química del material es la misma que la del material base. El estudio dilatométrico sobre las muestras de material base permite analizar las transformaciones de fase que tendrán lugar en la ZAC de una soldadura, mientras que en el caso del MS permitirá analizar el efecto de las microsegragaciones generadas durante la soldadura y su influencia en el



PWHT. Asimismo, se analizó el efecto de la velocidad de calentamiento.

La composición química del acero MA C250 empleado en este trabajo (wt%) fue: C=0,01; Mn=0,04; Si=0,09; P=0,009; S=0,003; Ni=18,2; Mo=4,87; Ti=0,40; B=0,003; Al=0,15; Co=7,96; Fe=Bal. Se emplearon muestras de 5 mm de ancho y 25 mm. Se analizaron dos velocidades de calentamiento: 2 °C/min y 10 °C/min. En la Figura 1 se muestran las curvas obtenidas para ambas configuraciones. En todas las curvas se pueden identificar tres transformaciones características de este tipo de materiales: Precipitación, Transformación Austenítica y Transformación Martensítica. En la Tabla 1 se muestran las temperaturas críticas determinadas para cada transformación.



Figura 1. Curvas dilatométricas para a) MB y b) MS a 2 °C/min y 10 °C/min.

Tabla 1. Temperaturas críticas de las distintas transformaciones: Inicio y fin de la precipitación (Ps y Pf), Inicio y fin de la transformación austenítica (A_{el} y A_{e3}) e Inicio de la transformación martensítica (Ms)

M/T (°C)	Ps	Pf	Acl	Ac3	Ms
MB 2	420	510	530	750	180
MB 10	447	530	550	750	177
AW 2	380	480*	480*	730	183
AW 10	395	500*	500*	754	187

La precipitación es la primera de las transformaciones que se detecta durante el calentamiento, teniendo lugar entre los 380 y 530 °C, para las distintas condiciones. Para el caso de las muestras de MS, el inicio de la precipitación se produce a menores temperaturas, mientras que el fin de esta se solapa con el inicio de la formación de austenita, por lo que la estimación de dichas temperaturas es aproximada. En cuanto a esta última transformación se observa que tiene lugar entre los 480 y los 750°C aproximadamente, para las distintas condiciones analizadas, observándose un desdoblamiento debido a que en una primera etapa predomina una transformación se encuentra controlada por cizallamiento [3]. Para las muestras MS, el rango temperaturas de transformación de la austenita es mayor que para las muestras MB. En todos los casos el aumento de la velocidad de calentamiento retrasa el inicio de las transformación de austenita, observándose temperaturas de inicio algo superiores para las muestras MS. Las variaciones observadas en las muestras MS podrían asociarse al enriquecimiento local de elementos de aleación en el material.

2. REFERENCIAS

1.S. Sundaresan, M. Manirajan, B. Nageswara Rao (2010). On the fracture toughness evolution in weldments of maraging Steel Rocket motor case. Material and Desing. 2010, 31 4921-4926.

2. R. N. Gupta, V.S. Raja (2020). Environmentally assisted cracking susceptibility of dark etched HAZ/parent metal interface region of 18Ni 250 maraging steel weldment. Material Science and Engineering A 774 138911

3. F. F. Conde, J. D. Escobar, J.P. Oliveira, A.I. Jardin, W. W. Bose Filho, J. A. Avila. Austenite reversión kinetics and stability during tempering of an additively manufactured maraging 300 steel. Additive Manufacturing 29 (2019) 100804.



ESTUDIO MICROESTRUCRAL DEL SISTEMA TERNARIO Zr-Nb-Ta EN MICROESTRUCTURA DE FUNDICIÓN

Dante P. Quirós^{(1)*}, Paula R. Alonso^(1,2), Pedro A. Ferreirós^(1,2,3,4)

⁽¹⁾ Centro Atómico Constituyentes (CNEA), Villa Maipú, Buenos Aires, Argentina.
 ⁽²⁾ Instituto Sábato (UNSaM, CNEA), Villa Maipú, Buenos Aires, Argentina.
 ⁽³⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.
 ⁽⁴⁾ Universidad Tecnológica Nacional (UTN), Facultad Regional General Pacheco (UTN-FRGP), Gral. Pacheco, Buenos Aires, Argentina

*dantequiros@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Las aleaciones base Zr son los materiales estructurales más importantes de la industria nuclear [1]. En los reactores de potencia, Argentina utiliza aleaciones del tipo Zircalov, aunque en la actualidad ya se fabrican aleaciones de características superiores. Dentro de estas últimas se destacan las aleaciones de Zr-1%Nb capaces de ser utilizadas en reactores de alto quemado por su excelente resistencia a la corrosión [2, 3]. La División Aleaciones Especiales (CNEA-CAC) desarrolló una patente nacional donde se modifica la aleación Zr-1%Nb con Ta como tercer aleante. El beneficio de esta modificación es la elevación de la temperatura monotectoide, es decir que se eleva la estabilidad microestructural ($\alpha Zr+\beta Nb$) de la aleación. Algunas de las mejoras que se podrían adoptar en los reactores nucleares podrían ser: incrementar el nivel de seguridad de la instalación, elevar la temperatura de operación, aumentar el quemado del combustible, extender la vida de las aleaciones. El desarrollo de un proyecto de ese estilo requiere ampliar, de manera significativa, la base de información sobre las propiedades y comportamiento de las distintas aleaciones del tipo Zr-Nb-Ta, sin embargo de la escasa información respecto a estas aleaciones surgió la necesidad de realizar una exploración del diagrama ternario más allá de la región de interés tecnológico (zona de aleaciones ricas en Zr) [4, 5].

Con ese objetivo se está realizando una exploración experimental del sistema ternario Zr-Nb-Ta mediante la fundición y análisis de muestras de distintas composiciones. Dentro del diagrama ternario se tomaron como base tres líneas rectas correspondientes a tres relaciones de composición constante Nb/Ta, estas corresponden a relaciones 1:1; 2:1 y 2:1 expresadas en fracción de peso. Para cada una de estas relaciones de Nb/Ta se tomaron 5 composiciones de Zr, totalizando un total de 15 aleaciones distintas.

		% wt de Zr					
		90	75	50	30	13	
	0.5	6.67	16.67	33.33	46.67	58.00	% wt Ta
Relación Nb/Ta		3.33	8.33	16.67	23.33	29.00	% wt Nb
	1	5.00	12.50	25.00	35.00	43.50	% wt Ta
		5.00	12.50	25.00	35.00	43.50	% wt Nb
	2	3.33	8.33	16.67	23.33	29.00	% wt Ta
		6.67	16.67	33.33	46.67	58.00	% wt Nb

Tabla 1. Composiciones de las aleaciones Zr-Nb-Ta fundidas.

Las muestras fueron fundidas sobre un crisol de cobre refrigerado en un horno de fusión con electrodo no consumible de tungsteno toriado, en una atmosfera inerte con una sobrepresión de argón. Posteriormente se analizó la microestructura de fundición de las 15 muestras en un



microscopio óptico y en un microscopio de barrido electrónico, en este último equipo también se realizó un análisis macroscópico de composición y homogeneidad mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDAX).



Figura 1. Arriba: muestras de las aleaciones obtenidas sobre la línea de composición correspondiente a una relación Nb/Ta=1 y su ubicación en el diagrama ternario (valores expresados en % peso). Abajo: microestructura de fundición de la muestra 60%Zr-20%Nb-20%Ta observada en microscopio óptico en campo claro (izquierda) y campo oscuro (derecha).

2. REFERENCIAS

1. R.B. Adamson, C.E. Coleman, M. Griffiths, Irradiation creep and growth of zirconium alloys: A critical review, J. Nucl. Mater. 521 (2019) 167-244

2. H.G. Kim, S.Y. Park, M.H. Lee, Y.H. Jeong, S.D. Kim, Corrosion and microstructural characteristics of Zr–Nb alloys with different Nb contents, J. Nucl. Mater. 373 (2008) 429-432

3. Ferreirós, P. A., Alonso, P. R., Quirós, D. P., Zelaya, E., & Rubiolo, G. H. (2020). Accurate quantitative EDS-TEM analysis of precipitates and matrix in equilibrium (α + β) Zr–1Nb alloys with Ta addition. Journal of Alloys and Compounds, 847, 372. 4. V. S. Emelianov, I. G. Godin, A. I. Evstiukhin, Zr-Ta-Nb phase diagram, Sov J Atom Energy 4(1958) 211–220

5. P.A. Ferreirós, P.R. Alonso, D.P. Quirós, E. Zelaya, G.H. Rubiolo, Accurate quantitative EDSTEM analysis of precipitates and matrix in equilibrium (α + β) Zr-1Nb alloys with Ta addition, J Alloys Compd, (2020)



EFECTO DEL APORTE TERMICO SOBRE LA RESISTENCIA AL DESGASTE ABRASIVO DE RECUBRIMIENTOS SUPER DUROS

Jonathan Gramajo⁽¹⁾, Natasha Nesteruk⁽¹⁾, Agustín Gualco⁽¹⁻²⁾, Hernán Svoboda⁽²⁻³⁾

⁽¹⁾ Instituto en Ciencia y Tecnología de los Materiales (ICyTM), Facultad de Ingeniería UNLZ, Buenos Aires, Argentina ⁽²⁾ CONICET, Av. Godoy Cruz 2290, C.A.B.A., Argentina. ⁽³⁾ GTSyCM3, INTECIN, Facultad de Ingeniería - UBA. Av. Las Heras 2214 (1427), CABA, Argentina

*Correo Electrónico (Jonathan Gramajo): nahuel_jona@yahoo.com.ar

1. RESUMEN

En la actualidad, se han desarrollado, aleaciones base Fe aleadas con niobio, molibdeno, tungsteno que en combinación con boro y carbono generan una alta resistencia al desgaste debido a la precipitación de fases duras en una matriz a-Fe que optimiza sus propiedades [1]. Es importante remarcar, que todas estas excelentes características pueden ser disminuidas durante su aplicación. La velocidad de soldadura es un factor importe en la productividad de aplicaciones de recargues duros. Altas velocidades de deposición, bajas diluciones y elevadas durezas son los requerimientos básicos para maximizar los costos de aplicación [2]. Lai et. al. [3] han estudiado sistemas aleados Fe-Cr-C y encontraron que los cambios en el procedimiento de soldadura produjeron cambios en la composición química del metal depositado y en la solidificación variando su microestructura y en consecuencia sus propiedades mecánicas. En depósitos de aleaciones nanoestructuradas se ha observado que las probetas que presentan menor dilución y mayores velocidades de enfriamiento mostraron estructuras más finas y duras. Sin embargo, la información disponible sobre la soldadura de los nuevos sistemas multicomponentes base Fe es escasa, por lo que resulta relevante conocer cómo diferentes aportes térmicos modifican la composición química y otros aspectos del metal depositado. El objetivo de este trabajo fue analizar la influencia del calor aportado; la dilución; la evolución microestructural y la dureza y desgaste de depósitos nanoestructurados base Fe.

Se realizaron probetas de una sola capa, empleando entre 4 y 7 cordones con un solapamiento de aproximadamente 50% (Figura 1a). El consumible empleado fue un alambre tubular comercial del tipo "flux cored" de 1,6 mm de diámetro, depositado mediante el proceso semiautomático de soldadura con protección gaseosa, en forma mecanizada. Los parámetros de soldadura empleados se pueden ver en la tabla 1, así como la identificación empleada y la longitud libre del alambre fue de 18 mm en todos los casos. El gas de protección utilizado fue una mezcla de Ar-20CO₂. La tensión y corriente se seleccionaron con el fin de obtener un arco estable y con pocas salpicaduras.

Identificación	Tensión [V]	Corriente [A]	Velocidad soldadura [mm/s]	Calor aportado [kJ/mm]
1	26	200	1,3	4,0
2,5	26	200	2,5	2,0
5	26	200	5	1,0
12	26	200	12	0,4

Tabla 1. Parámetros de soldadura. Identificación de muestras

Se caracterizó la microestructura mediante microscopía óptica y electrónica de barrido. Se realizaron cortes transversales y perfiles horizontales de microdureza Vickers (HV) a 1 mm de la superficie de los depósitos soldados, promediándose los valores obtenidos. Ensayos de desgaste abrasivo según norma ASTM G-65, método A. Carga aplicada 130 N, distancia recorrida 6000m

y arena AFS 70/50.

El material depositado presentó una alta concentración de elementos de aleación, dentro del sistema Fe-(Nb,Cr-Mo-W)-(C,B). La composición química de la aleación está diseñada con el fin de tener una gran habilidad para la formación de fases eutécticas-eutectoides, logrando un gran subenfriamiento antes de la solidificación promoviendo el desarrollo de estructuras finas. La microestructura estuvo formada por carburos de niobio, carboboruros alargados (FeCr)2(BC) en forma de listones y una fase eutéctica formada por láminas planas y globulares de precipitados del tipo (FeCr)₂₃(BC)₆ y a'-Fe. Se observó que el ancho promedio de los carboboruros (FeCr)₂(BC) presentó una diminución de 16 mm a 6 mm con el incremento de la velocidad de soldadura. La distancia promedio entre los carburos disminuyó de 50 mm a 10 mm y el tamaño del clúster disminuyó de 34 mm a 15 mm, para las muestras soldadas de 1 a 12 mm/s, respectivamente. En todos los casos los valores promedio de dureza aumentó de 960 a 1350 HV2 desde el primer cordón hasta el último de los cordones, siendo mayor para el último cordón (Figura 1a). Esto estaría asociado con la disminución de la dilución promoviendo la formación de fases duras y a que el último cordón no fue recalentado por otro cordón. La microdureza del carboboruro (FeCr)₂(BC) fue de 1472 HV y el WC fue de 2032 HV.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

En la figura 1 se muestran las medidas de pérdida de peso en función de la velocidad de soldadura. Se promediaron 3 probetas por punto.



Figura 1. a- Macrografías y perfil de microdureza, b- Relación entre la pérdida de peso y velocidad de soldadura

En el ensayo de desgaste se observó un buen ajuste de los datos experimentales, mostrando una variación lineal entre pérdida de peso y velocidad de soldadura ($R^2>0,9$). Las muestras que tuvieron la mayor velocidad de soldadura presentaron una reducción del 20% respecto a las de menor velocidad. Esto estaría relacionado con una mayor cantidad de fases duras. Además, es interesante observar que una gran variación del calor aportado (1000 %) produjo un leve cambio en la resistencia al desgaste.

2. REFERENCIAS

1. 1. S. Merrick, D. Kotecki, et.al. "Materials and applications - Part 2. Welding Handbook". American Welding Society. 1998.

2. G. Heath, "Nanotechnology and Welding – Actual and possible future applications". Proceedings of the CASTOLIN - EUTECTIC SEMINAR, Brussels: Belgium, 2006: 25-35.

3. Lai, H.-H., Hsieh, C.-C., Wang, J.-S., Lin, C.-M., & Wu, W. (2015). The Effect of Oscillating Traverse Welding on Performance of Cr-Fe-C Hardfacing Alloys. Metallurgical and Materials Transactions A, 46(11), 5171–5181.
ESTUDIO DE LA SOLDABILIDAD DE ACEROS TWIP

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

María Florencia Sklate Boja^{(1,2)*}, Sabina Banegas⁽¹⁾, Pablo Francia⁽¹⁾, Ariel Perotti⁽¹⁾, Ana Velia Druker^(1,2)

⁽¹⁾Facultad de Cs. Ex., Ingeniería y Agrimensura (UNR), Av Pellegrini 250, Rosario, Argentina ⁽²⁾Instituto de Física Rosario (CONICET-UNR), Bv. 27 de Febrero 210 bis, Rosario, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): sklateboja@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

Los aceros TWIP (twinning induced plasticity) son de gran interés para la industria automotriz por sus excelentes propiedades mecánicas. Poseen ductilidad mayor al 50%, resistencia mecánica mayor a 1 GPa y una gran capacidad de absorber energía frente a un impacto. Estas propiedades permiten reducir el peso de los vehículos y le proporcionan una mayor seguridad pasiva [1]. Son aceros completamente austeníticos a temperatura ambiente y presentan alto endurecimiento durante la deformación, debido a la sucesiva formación de maclas mecánicas [2] que van reduciendo gradualmente el camino medio de las dislocaciones mientras el material se deforma. Su microestructura y el maclado como mecanismo principal de deformación, se deben al valor medio de energía de falla de apilamiento entre 18-45 mJ/m² [3], que se logra con su composición química: 15 a 30% en peso de manganeso y otros aleantes como Al y C.

La soldadura es una tecnología necesaria en los procesos de fabricación de los automóviles. Para potenciar la aplicación de los aceros TWIP en esta industria, es necesario conocer la soldabilidad del material [4], esto es, analizar los efectos de la soldadura tanto en el cordón como en la zona del material base afectada por el calor (ZAC).

En el presente trabajo se investiga la soldabilidad de un acero TWIP de composición Fe-22Mn-0.6C-1.5Al, que fue diseñado y elaborado en el laboratorio. Lingotes colados en molde de acero, fueron sometidos a diferentes tratamientos termo-mecánicos para optimizar sus propiedades mecánicas. Las condiciones de procesamiento seleccionadas fueron: laminados a temperatura ambiente y a 600°C seguido de recocidos durante 10 minutos a 750°C y 850°C, respectivamente. Muestras de estas chapas de 1mm de espesor, se soldaron mediante arco eléctrico con protección de argón y electrodo de tungsteno (método GTAW) sin aporte. Los parámetros del proceso de soldadura, esto es voltaje, corriente y flujo de gas, se ajustaron con el objetivo de garantizar una correcta unión soldada. A partir de allí, se realizaron ensayos de tracción de probetas cortadas de ambas chapas. Las curvas s-e de la Figura 1a muestran que las propiedades mecánicas disminuyen con respecto al material sin soldar. En las probetas soldadas, los valores del límite elástico son alrededor de 100 GPa menores, y las deformaciones totales y resistencias máximas son significativamente inferiores a las probetas tomadas del material base. En todos los casos, la rotura ocurrió en la zona del cordón de soldadura. En los ensayos de flexión de cara y de raíz no se observaron grietas ni afloraron otros defectos a la superficie traccionada (Figura 1b). Las mediciones de difracción de rayos X indicaron que la única fase presente en las regiones estudiadas (material base, ZAC y cordón) se mantiene austenítica. Así mismo, se midió microdureza y caracterizó la microestructura mediante microscopia óptica (Fig 1c). Las estructuras presentes se correlacionaron con los perfiles de dureza.

Estos ensayos permitieron determinar y comprender el efecto de la soldadura GTAW en la resistencia mecánica del acero TWIP estudiado. El próximo paso en esta investigación es modificar las variables del proceso para eliminar defectos y optimizar resultados.



Figura 1. a) Curvas de ensayo de tracción; b) ensayo de flexión; c) microestructura de la zona traccionada.

2. REFERENCIAS

1. B.C. De Cooman, K. Chin, J. Kim, High Mn TWIP Steels for Automotive Applications, New Trends Dev. Automot. Syst. Eng. (2011). doi:10.5772/14086.

2. B.C. De Cooman, Y. Estrin, S.K. Kim, Twinning-induced plasticity (TWIP) steels, Acta Mater. 142 (2018) 283–362. doi:10.1016/j.actamat.2017.06.046.

3. S. Allain, J.P. Chateau, O. Bouaziz, S. Migot, N. Guelton, Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys, Mater. Sci. Eng. A. 387–389 (2004) 158–162. doi:10.1016/j.msea.2004.01.059. 4. D.C. Saha, S. Han, K.G. Chin, I. Choi, Y. Do Park, Weldability evaluation and microstructure analysis of resistance-spot-welded high-Mn steel in automotive application, Steel Res. Int. 83 (2012) 352–357. doi:10.1002/srin.201100324.



DETERMINACIÓN DE LA TRANSICIÓN COLUMNAR-EQUIAXIAL EN FUNDICIONES DE HIERRO CON GRAFITO

Marcos G. López*, Juan M. Massone, Roberto E. Boeri

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): marcosl@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio de la determinación del gradiente de temperatura crítico para el cual ocurre la transición columnar-equiaxial en las fundiciones de hierro con grafito. Si bien los estudios de este tipo han sido habitualmente desarrollados para diversos tipos de aleaciones a lo largo de los años [1,2], para el caso de las fundiciones de hierro con grafito esta cuestión hasta el día de la fecha no se había podido estudiar de manera directa, debido a la gran dificultad para observar la estructura de los granos dendríticos primarios a temperatura ambiente. Los pocos trabajos de este tema para el caso de las fundiciones se han limitado a usar herramientas ingenieriles como el análisis térmico y dilatometría para relacionar la transición columnar-equiaxial con el concepto de coherencia dendrítica [3].

Para llevar adelante el análisis en cuestión, se colaron piezas de fundición de hierro con grafito esferoidal, laminar y vermicular empleando moldes de arena ligada con resinas, las cuales fueron sometidas al tratamiento DAAS (Direct Austempering After Solidification) con el fin de preservar parte de los granos de austenita primarios [4,5]. De esta manera, se logró revelar la macroestructura de solidificación de las piezas coladas, haciendo posible a su vez determinar la ubicación de la transición columnar-equiaxial para cada una de ellas (Figura 1a).

Paralelamente se llevaron a cabo simulaciones computacionales del llenado, solidificación y enfriamiento del metal en los moldes utilizados en las coladas experimentales, empleando software comercial específico. Las simulaciones permitieron calcular el campo de gradientes de temperatura en las piezas previo al comienzo de la solidificación (Figura 1b).



Figura 1. a. Macroestructura de solidificación de pieza de fundición vermicular donde se ha indicado la ubicación de la transición columnar-equiaxial. b. Campo de gradientes de temperatura para la misma pieza previo al comienzo de la solidificación.



Los resultados indican que la transición columnar-equiaxial tiene lugar para un gradiente crítico de aproximadamente 1,2 °C/mm para todas las muestras analizadas, independientemente de cuál sea su morfología de grafito y de la geometría de la pieza. En todos los casos, las regiones con granos de estructura columnar solidifican en condiciones en las que el gradiente de temperatura es superior al valor crítico, mientras que las regiones con granos de estructura equiaxial se dan en aquellas zonas en que el gradiente de temperatura está por debajo del valor crítico hallado.

El análisis efectuado en este trabajo abre la puerta a la posibilidad de generar un avance tecnológico en la producción de piezas de fundición de hierro con grafito. En este sentido, es conocido que la estructura columnar es generalmente indeseable en las piezas metálicas coladas producto de la anisotropía que la misma induce en las propiedades mecánicas. Por esta razón, resulta importante comprender cabalmente cuáles son los factores que influyen en el desarrollo de una estructura completamente equiaxial.

2. REFERENCIAS

1. Mahapatra, R.B., Weinberg, F., The Columnar to Equiaxed Transition in Tin-Lead Alloys. Metallurgical Transactions B, 1987. 18B: p. 425-432.

4. Rivera, G., Boeri, R., Sikora, J., Revealing and characterising solidification structure of ductile cast iron. Materials Science and technology, 2002. 18: p. 691-697.

5. Rivera, G., Boeri, R., Sikora, J., Research advances in ductile iron solidification. AFS Transactions, 2003. 111: p. 1-11.

^{2.} Ziv, I., Weinberg, F., The Columnar-to-Equiaxed Transition in AI 3 Pct Cu. Metallurgical Transactions B, 1989. 20B: p. 731-734.

^{3.} Svidro, P., Diószegi, A., Determination of the Columnar to Equiaxed Transition in Hypoeutectic Lamellar Cast Iron. ISIJ International, 2014. 54(2): p. 460-465.



ANALISIS MULTIESCALA DE LA INFLUENCIA DE LA MICROPOROSIDAD POR CONTRACCIÓN EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y FRACTURA BAJO ESFUERZOS DE TRACCIÓN EN FUNDICIONES NODULARES

Marcos G. López^{(1)*}, Agustina Massone^{(2),} Diego O. Fernandino⁽¹⁾, Juan M. Massone⁽¹⁾

 (1) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

(2) Departamento de física de Materiales de la Universidad Montan, Leoben, Austria

*Correo Electrónico (autor de contacto): marcosl@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los defectos de contracción que aparecen durante el proceso de solidificación constituyen uno de los principales problemas que afectan la calidad de las piezas coladas y, en consecuencia, cuando se busca producir piezas de alta resistencia se considera vital asegurar que se encuentren libres de todo tipo de defectos. Entre los defectos más comunes que se observan en las piezas coladas se encuentra la microporosidad, la cual aparece generalmente dispersa a lo largo de todo el volumen. Con este término nos referimos a cavidades del orden de algunos micrones que se forman en las últimas zonas en solidificar [1,2].

Se sabe que la presencia de estas microcavidades puede afectar la resistencia mecánica de las piezas coladas, pero este efecto no ha sido completamente cuantificado. Por esta razón, el presente trabajo se enfoca en estudiar la influencia de las microcavidades dispersas sobre la ocurrencia y secuencia de los micromecanismos de daño que tienen lugar durante el proceso de fractura. Con este fin, se colaron piezas de fundición nodular en la planta piloto de fundición de la División Metalurgia del INTEMA (DMI) con composición química cercana al eutéctico. Las piezas coladas fueron sometidas a un ferritizado para asegurar que la totalidad de las muestras a ser estudiadas presente una matriz ferrítica de similares características. Las piezas fueron posteriormente seccionadas, pulidas e inspeccionadas en busca de microporosidad dispersa. En aquellas regiones donde se encontraron microcavidades se efectuó un mecanizado para producir probetas de tracción planas de pequeñas dimensiones. En todos los casos se procuró que los defectos queden en el centro de las probetas elaboradas. Las probetas fueron sometidas a ensavos de tracción con observaciones in-situ en los que se pudo registrar microscópicamente la evolución del daño a medida que se incrementaba la carga, mediante observaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM). Esto se efectuó para varias muestras con diferentes niveles de microporosidad. Para cada muestra analizada fue posible obtener su curva de tensióndeformación. Posteriormente se llevó a cabo un modelado computacional multi-escala de la solicitación a la tracción uniaxial, con el fin de determinar cuál hubiese sido su comportamiento con niveles de microporosidad diferentes a los de los ensayos. Dicho modelo considera el comportamiento elastoplástico de la matriz metálica y el mecanismo de decohesión de los nódulos de grafito respecto de la matriz. Este análisis se realiza utilizando una Formulación Multiescala Orientada a Falla que incorpora interfaces cohesivas para modelar la decohesión de los nódulos en la microescala. La geometría de los modelos y las propiedades de sus microconstituyentes se especifican a partir de los resultados experimentales previos [3]. Con el fin de validar los resultados numéricos, se empleó como variable de comparación el límite elástico convencional determinado a partir de las curvas de tensión-deformación experimentales. Los resultados muestran que, en matrices ferríticas, hasta un determinado nivel de microporosidad dispersa, las microcavidades de contracción no producen un cambio significativo en la dirección de propagación predominante de las fisuras. En estos casos, la





Figura 1. (a) Evolución del daño en la Muestra 1: (i) $\varepsilon = 0\%$, (ii) $\varepsilon = 19.8\%$; (b) Evolución del daño en la Muestra 2 (i) $\varepsilon = 0\%$, (ii), $\varepsilon = 3.7\%$. Las flechas amarillas indican regiones de microporosidad. c) Ejemplo de microceldas evaluadas en el modelo multiescala con porosidad cercana al 2% (i) concentrada en una zona, (ii) distribuida en varias zonas. La escala de colores indica los valores de deformación plástica equivalente en la microescala para una deformación macro impuesta de $\varepsilon = 1\%$.

Tabla 1. Resultados numéricos obtenidos a partir de modelos con diferentes % de porosidad.

Porosidad	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	9,6%	10,5%
$\sigma_{0.2}$ [Mpa]	276,0	275,0	272,4	271,9	264,0	222,6	197,8	173,6	164	157,7	151,1
$\Delta \sigma_{0.2}[MPa]$	0,00	0,07	0,95	1,13	3,90	19,05	28,07	36,87	40,36	42,65	45,05

2. REFERENCIAS

1. Stefanescu, D.M., Qiu, H.Q., Chen, C.H. (1995). Effects of Selected Metal and Mold Variables on Dispersed Shrinkage in SG Cast Iron. AFS Transactions, 57, 189-197.

2. Tenaglia, N.E., Boeri, R.E., Rivera, G.L., Massone, J.M. (2016). Study of shrinkage porosity in spheroidal graphite cast iron. International Journal of Cast Metals Research, 29, 112-120.

3. Fernandino, D.O., Cisilino, A.P., Toro, S., Sánchez, P.J. (2017). Multi-scale analysis of the early damage mechanics of ferritic ductile iron. International Journal of Fracture, 207, 1-26.



ESTUDIO MICROESTRUCTURAL EN SOLDADURAS DE ACEROS DE ALTA RESISTENCIA

Nelson Alvarez Villar^{(1)*}, Andrea Ansaldi⁽¹⁾, Maximiliano Zanín^{(1),} Christian Chiacchio⁽¹⁾ y Víctor Fierro⁽¹⁾

(1) Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF), Ministerio de Defensa, San Juan Bautista de La Salle 4397, B1603ALO, Villa Martelli, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): nalvarezvillar@citedef.gob.ar

1. RESUMEN

Los aceros martensíticos endurecibles por precipitación (18Ni) son aceros de ultra alta resistencia mecánica, caracterizados además por su elevada tenacidad. Las propiedades mecánicas se logran mediante endurecimiento por precipitación, siendo la microestructura típica martensita de bajo carbono. Estos aceros tienen un contenido de Níquel del orden del 18%, con un máximo de 0.03% para el Carbono, tal que, al enfriar al aire, la austenita se transforma en martensita. La martensita se endurece mediante un tratamiento térmico de envejecimiento, con aleantes (Co, Mo y Ti) que permiten la formación de una elevada densidad de precipitados intermetálicos [1].

Los aceros 18Ni presentan excelente soldabilidad y no requieren precalentamiento. El proceso GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) se encuentra entre los más apropiados, por su bajo aporte de calor en comparación con otros procesos de soldadura por fusión. En la literatura, están en discusión los parámetros del procedimiento de soldadura y, en particular, se estudian alternativas para el envejecimiento posterior a la soldadura [2].

El material de aporte seleccionado (MARVAL 18S) tiene una composición química similar al metal base, por lo que la microestructura para la Zona de Fusión (ZF), Zona Afectada por el Calor (ZAC) y Metal Base (MB) consiste esencialmente en martensita de bajo carbono con alta densidad de precipitados intermetálicos, aunque la estructura de ZF y de ZAC es más compleja [3].En la ZAC, en diversos trabajos se informa de zonas con una fina dispersión de austenita revertida, que se caracteriza por baja tenacidad y debe ser controlada mediante una selección adecuada de los parámetros de soldadura y tratamiento térmico[4].

Debido a la relativa complejidad de las microestructuras en las uniones soldadas, debe tenerse en cuenta que las propiedades mecánicas de la unión soldada dependen de la microestructura previa al tratamiento térmico. En general se observan elevadas eficiencias en la soldadura, pero en la zona afectada por el calor pueden formarse microestructuras con ductilidad y tenacidad relativamente bajas.

En este trabajo se estudian las microestructuras de uniones soldadas a tope mediante el proceso TIG, en una pasada y con material aporte, de chapas de acero aceros 18Ni de 2 mm de espesor, después de distintos tratamientos térmicos. La composición química del acero analizado se indica en la Tabla 1.

	Ni*	Co*	Mo*	Tī*	Al*	C*
Muestra	18.4	9.8	4.6	0.58	0.08	0.01
MARVAL 18S	18	8.5	5	0.5	0.1	<0.1
18Ni (Referencia)	17.0-19.0	7.0-8.5	4.6-5.2	0.3-0.5	0.05-0.15	0.03 máx
*% en peso.	-					

peso.

Tabla 1. Composición química del metal base y material de aporte.

En la Figura 1, tomada sobre un cupón de ensayo, se muestra una micrografía donde se reconocen sectores correspondientes a Zona de Fusión (ZF), las Zona Afectada por el Calor (ZAC) y el Metal Base (MB), con una microestructura predominante de martensita.



Figura 1. Estructura típica de uniones soldadas en acero 18Ni. De izquierda a derecha:ZF, ZAC y MB. Ataque: Fry modificado.

Las probetas analizadas fueron sometidas a dos tratamientos térmicos una vez soldadas: (A) Envejecido 3 hs a 480°C y (B) Recocido 1h a 815°C (seguido de enfriamiento al aire) + Envejecimiento 3 hs a 480°C.

Se tomaron microdurezas Víckers con un equipo Digimess HVS-1000 con carga de 500gr y distancia entre improntas de 500m. Los perfiles se observan en la Figura 2.



Figura 2. Perfil de microdureza para distintos tratamientos térmicos

En la Figura 2 no se observan diferencias significativas entre el MB y ZAC. Sin embargo, en la ZF cuando se incluye un recocido previo al envejecimiento, la microdureza disminuye significativamente lo que puede atribuirse a distintos factores como ser crecimiento de precipitados, austenita residual y un mayor contenido de austenita revertida entre otras características microestructurales. Las técnicas utilizadas, microscopía óptica y microdureza, muestran limitaciones teniendo en cuenta las características complejas de las uniones soldadas.

2. REFERENCIAS

1.MIL-S-46850D, Military Specification: Steel Bar, Plate, Sheet, Strip, Forgings and Extrusions, 18 Percent Nickel Alloy, Maraging, 200 KSI, 250 KSI.

2. El-Batahgy A., Influence of Heat Input and Pre-Weld Heat Treatment Condition on Properties of Maraging Steel Weldments. Quarterly Journal of Japan Welding Society, 1997, 15(4), p. 574-583

3. Rajkumar V., Arivazhagan N y Devendranath-Ramkumar K., Studies on Welding of Maraging Steels. Procedia Engineering, 2014, (75), p. 83-87

4. Tariq F., Baloch R., Ahmed B y Naz. Investigation into Microstructures of Maraging Steel 250 Weldments and Effect of Post-Weld Heat Treatments Journal of Materials Engineering and Performance 2010 (19), p.264-273



IDENTIFICACIÓN DE FASES EN LOS CORTES ISOTÉRMICOS A 700 Y 1000°C DEL SISTEMA TERNARIO Zr-Zr₅Sn₃-ZrMo₂

Zaira E. Celiz Oroza^{(1)*}, Sergio F. Aricó^(1,2)

⁽¹⁾ Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Instituto de Tecnología "Jorge Sabato", Universidad Nacional de General San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: celiz@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

El estudio de la aleación Excel (Zr-3.5Sn-0.8Mo-0.8Nb) se reactivó en el último tiempo [1-3] luego de que fuera propuesta como material para los tubos de presión de los reactores CANDU de IV Generación [4]. El diseño de este tipo de reactores contempla el uso de aleaciones más resistentes debido al incremento de las temperaturas y presiones de operación. En ese sentido, la aleación Excel resulta prometedora dado que presenta alta resistencia mecánica y al creep [5].

La caracterización microestructural de una aleación cuaternaria y su correlación con sus propiedades mecánicas resulta más eficiente a partir del conocimiento de los sistemas binarios y ternarios directamente relacionados. La información disponible de uno de ellos, el sistema ternario Zr-Sn-Mo, es limitada y se encuentra desactualizada. A la fecha, sólo se encuentran publicados los cortes isotérmicos del diagrama de equilibrio de fases a 500, 700 y 900°C en la esquina rica en Zr [5-7].

Para completar el estudio del sistema ternario Zr-Sn-Mo se decidió realizar nuevas experiencias. Para ello, se fabricaron 5 aleaciones ternarias cuya composición química se encuentra comprendida en el dominio de concentraciones $Zr-Zr_5Sn_3-ZrMo_2$.

El análisis efectuado en estas cinco aleaciones ternarias Zr-Sn-Mo mediante Calorimetría Diferencial de Barrido en un estudio precedente [8] arrojó dos temperaturas de interés para efectuar tratamientos isotérmicos: 700 y 1000°C. En consecuencia, dos conjuntos de muestras de 5 aleaciones fueron tratadas isotérmicamente durante 700 horas a 700 y a 1000°C, respectivamente.

En el siguiente trabajo se presenta la caracterización de dichas muestras luego de los tratamientos térmicos, mediante Microscopía Óptica, Difracción de Rayos X y Microanálisis Dispersivo en Longitud de Onda. En la Figura 1 se presenta, a modo de ejemplo, la microestructura observada al microscopio óptico de la muestra A1-TT700 de composición Zr-5Sn-5Mo (% at) tratada térmicamente a 700°C durante 700 horas. Respecto de la identificación de fases mediante la técnica de Difracción de Rayos X se pudo concluir que los compuestos identificados son aquellos que están presentes en los sistemas binarios Zr-Sn y Zr-Mo. No se logró identificar ningún compuesto intermetálico ternario.

Los resultados obtenidos a partir del Microanálisis Dispersivo en Longitud de Onda permitieron proponer parte de los dominios bifásicos y trifásicos de cada corte isotérmico. Estos resultados fueron analizados teniendo en cuenta la información previa presentada en [5-7]. En algunos casos, la duración del tratamiento isotérmico resultó insuficiente como para poder definir los dominios a los que pertenece esa aleación.





Figura 1. Fases presentes (aZr, $Zr_4Sn y ZrMo_2$) en la muestra A1-TT700.

2. REFERENCIAS

1. Liang J., Yu H., Barry A., et al., Re-investigation of phase transformations in the Zr-Excel alloy, Journal of Alloys and compounds, v. 716, pp. 7-12, Sep. 2017.

2. Sattari M., Holt R.A., Daymond M.R., Aging response and characterization of precipitates in Zr alloy Excel, Journal of Nuclear Materials, v. 452, pp. 265-272, Sep. 2014.

3. Sattari M., Holt R.A., Daymond M.R., Phase transformation temperatures of Zr alloy Excel, Journal of Nuclear Materials, v. 235, pp. 241-249, Apr. 2013.

4. C.K. Chow, H.F. Khartabil, Conceptual fuel channel designs for CANDU-SCWR, Nucl. Energy Technol. 40, 2007. 5. Ibrahim E.F., Price E.G., Wysiekierski A.G., Creep and stress-rupture of high strength zirconium alloys, Canadian

Metallurgical Quarterly, v.11, n. 1, pp. 273-283, 1972.

6. Ivanov O.S., Grigorovich V.K., Structure and properties of zirconium alloys, In: Proceeding of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Oct. 1959.

7. Ivanov O.S., Semenchenkov A.T., Zirconium corner in the constitution diagram of Zr-Sn-Mo alloy, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, v.4, Dic. 1959.

8. Celiz Oroza, Z.E., Peitsch P.R.; Aricó S.F., Microestructura de fusión y temperaturas de transformación en aleaciones del sistema Zr-Sn-Mo, Revista SAM, No1, p.35-40, 2020, ISSN 1668-4788.



COMPORTAMIENTO TERMOMECÁNICO DE LÁMINAS DELGADAS CON MEMORIA DE FORMA DE Ni46,2Ti51,1Co2,7 (%AT.)

Bruno F. Malvasio^{(1)*}, Lucio M. Isola⁽¹⁾, M. Florencia Giordana⁽¹⁾, Jorge A. Malarría⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Física Rosario (IFIR), Universidad Nacional de Rosario, CONICET, Rosario, Argentina

*Correo Electrónico: malvasio@ifir-conicet.edu.ar

1. RESUMEN

Las aleaciones de base NiTi con memoria de forma son conocidas por sus excelentes propiedades funcionales y de biocompatibilidad. Estas características hacen que sean las aleaciones con memoria de forma más estudiadas en la bibliografía y con el mayor número de aplicaciones. En particular, al presentarse en forma de láminas delgadas mejora notablemente su velocidad de respuesta al ser más fácil la transferencia de calor y, debido a su alta densidad de trabajo de hasta 10 J/g, son buenas candidatas para reemplazar los actuadores convencionales [1].

La memoria de forma en estas aleaciones es producida por una transformación martensítica entre una fase austenítica B2 a una fase martensítica monoclínica B19'. La adición de Co permite el descenso controlado de las temperaturas de transformación [2] y promueve la aparición de una fase martensítica intermedia R, de estructura trigonal. La aparición de esta fase R produce que la transformación suceda siguiendo la secuencia B2→R y R→B19', lo cual resulta útil para ciertas aplicaciones. La inclusión de este elemento en la aleación aumenta tanto el límite de fluencia [3] como la rigidez del material [4]. Además, las aleaciones de NiTiCo presentan propiedades de biocompatibilidad similares a la aleación binaria.

La cristalización a distintas temperaturas de láminas delgadas amorfas de aleación base Ni-Ti ricas en Ti produce la aparición de distintas e interesantes microestructuras, ausentes en las aleaciones bulk producidas por las técnicas convencionales. Además, en esta región del diagrama de fases, las temperaturas de las transformaciones martensíticas no se ven afectadas por un cambio en la composición de níquel y titanio, como sucede en la aleaciones ricas en Ni.

La transformación inducida térmicamente produce un autoacomodo de las variantes de la martensita y de esta forma no se observa un cambio de volumen macroscópico. Como la transformación martensítica es un mecanismo del tipo de corte, la aplicación de una carga externa asiste la transformación, produciendo una deformación macroscópica recuperable.

Para su aplicación como actuadores, es fundamental estudiar el comportamiento termomecánico de las láminas bajo diferentes cargas externas constantes. En particular, es importante analizar el nivel de deformación recuperable para cada carga y la deformación residual luego de cada ciclo.

En este trabajo, se fabricaron láminas de NiTiCo de 9,1 μ m de espesor mediante la técnica de cosputtering usando en simultáneo blancos de Ti (pureza de 99,7 %), Ni (pureza de 99,7 %) y Ti con incrustaciones de Co (pureza de 99,9 %). La composición resultante fue determinada por EDS-SEM usando patrones puros de estos elementos, y la misma resultó ser de Ni_{46,2}Ti_{51,1}Co_{2,7} (% at.). Las láminas delgadas fueron tratadas térmicamente a 500°C, 600°C y 700°C durante una hora para lograr su cristalización y obtener diferentes microestructuras. Dicha microestructura se caracterizó por difracción de rayos X y mediante imágenes de TEM.

Se obtuvieron las temperaturas de las transformaciones de fase a partir de mediciones de resistividad por el método de cuatro puntas bajo atmósfera controlada de helio. Además, se

estudió el comportamiento termomecánico de las muestras en un dispositivo de ciclado térmico bajo carga diseñado especialmente para láminas de espesor reducido. Estos ciclos térmicos se realizaron bajo cargas constantes desde 25 Mpa y aumentando la carga aplicada hasta su ruptura.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

La microestructura de las láminas tratas a 500 °C es caracterizada por granos de 0,1 μ m a 0,7 μ m, con la presencia de zonas de Guinier-Preston, mientras que las láminas tratadas a 600 °C presentaron una distribución de granos algo mayores de entre 2 μ m y 6 μ m, con una distribución homogénea de precipitados coherentes de Ti₂Ni en el interior de los granos. El mismo tipo de precipitados aparece en las láminas tratadas a 700 °C, las cuales presentaron una distribución de grano de entre 0,5 μ m y 3 μ m.

En la Figura 1(a) se presentan los ciclos térmicos a carga constante de una muestra tratada a 500°C, mientras que en la Figura 1(b) se observa la deformación total, recuperable y residual luego de cada ciclo para los tres tratamientos térmicos. Los diferentes comportamientos termomecánicos pueden ser interpretados teniendo en cuenta las diferentes microestructuras presentes en las muestras luego de los tratamientos a diferentes temperaturas.

Finalmente, se puede concluir que el tratamiento a 500 °C durante una hora es eficiente para obtener una lámina de NiTiCo rica en Ti, cuya deformación recuperable alcanza el 5.5 % y con una deformación residual despreciable, debido principalmente a la formación de zonas de Guinier-Preston.



Figura 1. Ciclos térmicos bajo carga de una lámina delgada de $Ni_{46,2}Ti5_{1,1}Co_{2,7}$ (% at.) tratada a 500°C por 1h (a). Deformación total, recuperable y residual luego de cada ciclo para los tres tratamientos térmicos (b).

2. REFERENCIAS

1. J.M. Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, Mater. Des. 56 (2014) 1078-1113.

2. H. Hosoda, S. Hanada, K. Inoue, T. Fukui, Y. Mishima, T. Suzuki, Martensite transformation temperatures and mechanical properties of ternary NiTi alloys with offstoichiometric compositions, Intermetallics 6 (1998) 291-301.

3. Y. Kishi, Z. Yajima, Relation between tensile deformation behavior and microstructure in a TieNieCo shape memory alloy, Mater. Trans. 43 (5) (2002).

4. R. M. Manjeri, D. Norwich, F. Sczerzenie, X. Huang, M. Long, M. Ehrlinspiel, A study of thermo-mechanically processed high stiffness NiTiCo shape memory alloy, J. Mater. Eng. Perform 25 (2016) 894-900.

TRANSFORMACIONES DE FASE EN ALEACIONES DE TITANIO TI-17

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Emilia Guntsche⁽¹⁾, Ricardo Henrique Buzolin^(2,3), Mariana Rodrigues ⁽³⁾, Matthias Militzer⁽³⁾, Alfred Krumphals⁽⁴⁾, Silvana Sommadossi ⁽¹⁾ and Maria Cecilia Poletti^(2,3)

⁽¹⁾ Instituto de Investigación en Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería (IITCI CONICET-UNCo), Neuquén, Argentina.
 ⁽²⁾ Christian Doppler Laboratory for Design of High-Performance Alloys by Thermomechanical Processing, Graz, Austria.
 ⁽³⁾ Institute of Materials Science, Joning and Forming, Graz University German of Technology, Graz, Austria.
 ⁽⁴⁾ Advanced Materials and Process Engineering Laboratory, University of British Columbia, Vancouver, Canada.
 ⁽⁵⁾Voestalpine BÖHLER Aerospace GmbH & Co KG, Kapfenberg, Austria.

*Correo Electrónico: silvana.sommadossi@fain.uncoma.edu.ar

1. RESUMEN

Las aleaciones de titanio se aplican principalmente en la industria aeronáutica debido a sus propiedades específicas como la excelente resistencia a la corrosión, la tenacidad, ductilidad, alta templabilidad, resistencia a la fatiga y buena relación resistencia/densidad [1]. Las propiedades mecánicas de la aleación de titanio dependerán en gran medida de la microestructura y por lo tanto están estrechamente relacionadas con las condiciones de procesamiento durante los tratamientos termomecánicos. El conocimiento de la evolución de la microestructura permitirá predecir y diseñar la misma como resultado del procesamiento industrial.

El Ti-17(Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo) es una aleación de titanio β . Durante el proceso de enfriamiento y envejecimiento tendrá lugar la transformación de fase β (BCC) $\rightarrow \alpha$ (HCP)+ β (BCC). Dependiendo de la velocidad de enfriamiento o la temperatura de tratamiento isotérmico se tendrán distintas fracciones de fase β y α , distintas morfologías de la fase α y distintos espesores de las láminas de α , que resultarán características criticas para lograr las propiedades mecánicas deseadas [2]. La morfología que presente la fase α y el crecimiento de la misma desde la fase β dependerán de la difusión y/o el subenfriamiento que actuarán como fuerzas impulsoras de la transformación. Las secuencias de formación de la fase α difieren entre los tratamientos isotérmicos y de enfriamiento continuo. A diferencia del tratamiento isotérmico donde α en el borde de grano y α en la matriz nuclean simultáneamente, durante el enfriamiento continuo se formará α en borde de grano (α GB), seguido de la aparición de las colonias de láminas de fase α que crecen desde el α GB (α GB \rightarrow IG) y finalmente las láminas de α que nuclean en el interior de la matriz de forma desconectada (α IG) (ver Figura 1).

Otro parámetro importante que no se debe perder de vista al evaluar el comportamiento de la aleación Ti-17, es la variación del porcentaje en peso de los distintos elementos de aleación que la componen ya que afectarán la temperatura a la cual comienza y finaliza la transformación. Los elementos de aleación estabilizadores de la fase α , como el aluminio, aceleran la aparición de la fase α desplazando las curvas CCT y TTT hacia temperaturas más elevadas y tiempos más breves respectivamente. Mientras que un aumento en el porcentaje en peso de un elemento estabilizador de la fase β , como el molibdeno, mostrará un comportamiento inverso retardando la formación de la fase α .

En particular en este trabajo, se investiga experimentalmente la transformación de fase de Ti-17 utilizando sensor de ultrasonido láser (LUMET) y dilatometría, ambos acoplados en un sistema Gleeble ® 3800 con calentamiento por resistencia óhmica. Adicionalmente, se realizaron pruebas de dilatometría utilizando un dispositivo Bähr con calentamiento por inducción. Se realizaron dos tipos de ensayos, 1) las muestras se calientan por encima de la temperatura β -transus (~860°C) y luego se enfrían continuamente a diferentes velocidades; y 2) las muestras se calientan por encima de la temperatura β -transus, se enfrían rápidamente por debajo de esta



temperatura y se mantienen isotérmicamente durante diferentes tiempos y temperaturas. Si bien la transformación de fase se infiere por la evolución de la velocidad de la onda longitudinal con el sistema LUMET, también se observa a medida que se produce el cambio de longitud en la dilatometría. La micrografía electrónica de barrido se utilizó para analizar la morfología de la microestructura resultante. Además, se analizaron las curvas de dilatometría obtenidas, utilizando las derivadas de estas mismas para determinar la temperatura de inicio y fin de la transformación. Los resultados experimentales obtenidos fueron comparados con los valores predichos por JMatPro.

Finalmente, se evaluó la influencia de las variaciones de la composición química y el tamaño de grano β en las curvas CCT y TTT del Ti-17.



Figura 1: Secuencia de formación de la fase a durante el proceso de enfriamiento continuo.

2. REFERENCIAS

1. R. Prakash K.; Arun D. A Review of Metastable Beta Titanium Alloys. MDPI, 2018.

2. Julien D. C. T.; Benoit A.; Elisabeth A.G.; Sabine D.; Georges C.; Nadine S. Transformation kinetics and microstructures of Ti17 titanium alloy during continuous cooling. Materials, Science and Engineering, 2006.



EL EFECTO DE LOS PRECIPITADOS EN LA TRANSFORMACIÓN 18R-6R EN CU-ZN-AL

Fran de Castro Bubani ^{(1,2,3)*}, Marcos Sade ^(1,2,3), Francisco Lovey ⁽²⁾

⁽¹⁾Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500 (R8402AGP) Bariloche, Argentina.
 ⁽²⁾Instituto Balseiro (CNEA and UNCuyo), Av. Bustillo 9500, (R8402AGP) Bariloche, Argentina.
 ⁽³⁾CONICET, Godoy Cruz 2290 (C1425FQB), CABA, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): fran@cab.cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Algunas aleaciones monocristalinas de Cu-Zn-Al con efecto memoria presentan dos transformaciones martensíticas secuenciales inducidas por tensión, dependiendo de la composición química y de la orientación cristalográfica del eje de aplicación de la carga. La primera transformación ocurre entre la matriz metaestable ß y la fase martensítica conocida como 18R. Al final de esa transformación, es posible observar una segunda transición martensítica, entre las fases 18R y 6R, normalmente a tensiones más altas [1]. La histéresis asociada a la transformación martensita - martensita 18R-6R es comparativamente grande, lo que convierte esos materiales en potenciales candidatos para aplicaciones ingenieriles relacionadas a la amortiguación de vibraciones mecánicas. Sin embargo, para que las aleaciones Cu-Zn-Al con efecto memoria puedan competir con aleaciones comerciales como, por ejemplo, NiTi, es necesario mejorar algunas de sus propiedades. Uno de los principales factores que limitan las aplicaciones ingenieriles de estas aleaciones es la estabilización de la martensita, que es un fenómeno difusivo y tiene como resultado la disminución de las tensiones de transformación y retransformación, modificando el comportamiento pseudoelástico del material. En aplicaciones prácticas, es deseable que el comportamiento mecánico del material sea razonablemente estable y predecible a lo largo de la vida útil del sistema en cuestión y, por esa razón, la reducción de la estabilización de la martensita tiene especial relevancia.

Estudios anteriores [2,3] lograron mejorar el comportamiento mecánico de la transformación 18R-6R y disminuir de manera significativa la cinética de estabilización de la martensita a través de la introducción de una distribución homogénea de precipitados con aprox. 10 nm de arista. Sin embargo, hay poca información publicada sobre los efectos de distintos tamaños de precipitados en la transformación 18R-6R.

En este trabajo, los efectos de precipitados de distinto tamaño (10 nm, 20 nm y 40 nm) en la estabilización de la martensita durante el ciclado pseudoelástico 18R-6R son analizados y comparados. Los resultados sugieren que hay una correlación inversa entre el tamaño de los precipitados y la cinética de estabilización de la martensita y que, dentro del rango estudiado, los precipitados de 40 nm minimizan la estabilización. Además, la presencia de los precipitados de mayor tamaño puso en evidencia fenómenos no difusivos que modifican de manera significativa las tensiones de transformación y retransformación en los primeros ciclos. Los fenómenos no difusivos observados también son discutidos en este trabajo.





Figura 1. Variación de la tensión de transformación martensita – martensita ($\Delta \sigma$ 18R-6R) en función del tiempo acumulado en 6R, para distintos tamaños de precipitados. La cinética de estabilización disminuye con el aumento del tamaño de los precipitados. Al inicio del experimento, se observan efectos no difusivos asociados a los precipitados de mayor tamaño.

2. REFERENCIAS

1. M. Ahlers, Martensite and equilibrium phases in CuZn and CuZnAl alloys, Prog. Mater. Sci. 30 (1986) 135-186.

2. F. C. Bubani, M. Sade, F. Lovey, Improvements in the mechanical properties of the $18R \leftrightarrow 6R$ high-hysteresis martensitic transformation by nanoprecipitates in CuZnAl alloys, Mater. Sci. Eng. A. (2012).

3. F. C. Bubani, M. Sade, F. Lovey, Mechanical behavior under cyclic loading of the 18R-6R high-hysteresis martensitic transformation in Cu-Zn-Al alloys with nanoprecipitates



CINÉTICA DE LA TRANSFORMACIÓN γ→α EN UN ACERO DE FASE DUAL SOMETIDO A ENSAYOS DE ENFRIAMIENTO CONTINUO

Francisco Farias^{(1)*}, Iris Alvarez⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Física de Rosario, CONICET, Bv 27 de Febrero 210 bis, Rosario, Santa Fe, Argentina.

* Correo Electrónico: farias@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

El control de la microestructura y propiedades en un material durante el proceso de fabricación es fundamental en la búsqueda de un mejor desempeño de la pieza final, así como características específicas según la necesidad. En particular, las transformaciones de fase de sólido a sólido son de especial importancia por estar presentes en una amplia variedad de aplicaciones. En la práctica, este tipo de transformaciones involucra fenómenos complejos, usualmente en regimenes fuera del equilibrio y que dependen de varios factores como la temperatura, su variación en el tiempo, la habilidad de las distintas especies químicas para migrar en esas temperaturas, el tiempo disponible para la trasformación, la interacción de las nuevas fases con dichas especies químicas, entre otros [1].

Los mecanismos involucrados en la transformación son en su mayoría desconocidos o demasiado complejos para ser caracterizados usando un modelo cinético simple y suelen suceder en diferentes instancias, controladas por uno o varios procesos que dominan los demás. En la práctica, estos modelos son válidos bajo ciertas condiciones, como rangos de temperatura o composición química acotados, así como aproximaciones sobre los mecanismos de transformación y su rol en el proceso [1-2].

Una alternativa al momento de abordar el problema es asumir que la tasa de transformación de fase depende principalmente de la temperatura y de la fracción de fase transformada (variables a las que también están supeditados los demás parámetros) y que, además, puede escribirse como producto de dos funciones independientes. Este enfoque se conoce como método isoconversional y su principal ventaja es la posibilidad de describir un fenómeno de transformación de fase en un proceso de temperatura controlada sin hacer suposiciones o aproximaciones sobre los mecanismos involucrados [2-3].

A partir de éste análisis, se estudia la energía de activación efectiva de la transformación en función de la proporción de fase transformada, conocida como la ecuación Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), (1), así como la ecuación Johnson-Mehl-Avrami (JMA), (2), que describe la cinética de la transformación en condiciones no isotérmicas y que depende de la energía de activación. Tf y Ef son respectivamente la temperatura y energía de activación correspondiente a una fracción de fase transformada f , β es la velocidad de enfriamiento del ensayo, T0 es la temperatura de inicio de la transformación, n es el exponente de Avrami y k ' es la función conocida como factor de frecuencia [2-5].

 $\ln(Tf2\beta) = EfRtf + C(1) f = 1 - exp((k'(T-T0)\beta)n)(2) El coeficiente de Avrami, n, en la ecuación (2) es de particular interés por describir los grados de libertad disponibles para el crecimiento de la nueva fase, así como los sitios de nucleación.$

En el presente trabajo, se realizó un análisis isoconversional a partir de ensayos de dilatometría de enfriamiento continuo en un acero de fase dual (DP). Este material pertenece a la familia de los



Se obtuvo el coeficiente de Avrami en función de la fracción de fase transformada (Figura 1) y se correlacionó con la microestructura desarrollada por el material para velocidades de 10, 20, 30, 60 y 80 °C/s. Se encontró que el análisis teórico está en perfecto acuerdo con los resultados experimentales. Para velocidades bajas, 10 y 20 /s, el coeficiente °C n asume valores elevados, asociados a un crecimiento tridimensional, correspondiente a una estructura de granos equiaxiados y una red libres de defectos. En el ensayo a 30 /s, °C n asume valores intermedios, para alcanzar un pico al final de la transformación. Esto se corresponde con un crecimiento bidimensional de la nueva fase en las primeras instancias y tridimensional sobre el final. La estructura resultante es de granos elongados que crecieron en direcciones preferenciales al inicio del proceso, y hacia el interior de los granos preexistentes al final. Este ensayo marca una transición en el mecanismo de transformación.

Para velocidades superiores, 60 y 80/s, el exponente de Avrami asume valores bajos, con un pico al final °C de la transformación. El tiempo disponible es muy breve y la microestructura corresponde a una transformación masiva, con poco lugar a la difusión y una estructura cristalina cargada de defectos.



Figura 1. Variación del exponente de Avrami, n, en función de la fracción de ferrita transformada.

2. REFERENCIAS

1. O. Toft Sørensen, and J. Rouquerol, Sample controlled thermal analysis: Origin, goals, multiple forms, applications and future., Springer, New York, 2003.

2. Šimon, P., Isoconversional methods, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 76(1), 123–32.

3. Zheng, Y.-F., Wu, R.-M., Li, X.-C., & Wu, X.-C, Continuous cooling transformation behaviour and bainite formation kinetics of new bainitic steel. Materials Science and Technology, 2017, 33(4), 454–463.

4. Kissinger, H. E., Reaction kinetics in differential thermal analysis. Analytical Chemistry, 1957. 29(11), 1702–1706.

5. Lu, W., Yan, B., & Huang, W.-H., Complex primary crystallization kinetics of amorphous Finemet alloy. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. 351(40–42), 3320–3324.

6. Farias, F., Balbi, M., Batista, M. N., & Alvarez-Armas, I., Characterization of a continuously cooled dual-phase steel microstructure. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018. 49(12), 6010–6021.



Gonzalo Benítez⁽¹⁾, Juan Cassinerio⁽²⁾, Jorge Malarría^{(2)*}

⁽¹⁾ Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina ⁽²⁾ Instituto de Física Rosario, Universidad Nacional de Rosario – CONICET, Rosario, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): malarria@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

La dependencia de las temperaturas de transformación martensítica con el tamaño de grano es un fenómeno ampliamente estudiado en policristales que experimentan este tipo de cambio de fase. En aleaciones con memoria de forma de base-Cu, las investigaciones indican que este efecto comienza a ser observado en policristales con tamaño de grano (gz) medio por debajo de los 100 µm [1,2]. Las investigaciones del fenómeno han sido abordadas generalmente mediante la estrategia de modificar el tamaño de grano a través de tratamientos térmicos a alta temperatura, por ejemplo en [3]; o bien cambiando las condiciones de proceso, variando la velocidad de solidificación del material [4]. Ambas metodologías involucran indefectiblemente una alteración en la composición, sea producto de los distintos tratamientos térmicos en una misma muestra (cierta sublimación de algunos componentes es inevitable en los recocidos) o bien por las variaciones de composición respecto de la nominal que tiene lugar al producir distintas muestras desde el mismo batch (por ejemplo, al elaborar cintas mediante melt spinning utilizando distintas velocidades de rodillo). Como cambios mínimos de composición pueden dar lugar a variaciones en la temperatura de transformación del orden o también mucho mayor a la generada por las variaciones de gz, el análisis del fenómeno por las rutas mencionadas arroja importantes incertezas debido a la dificultad para realizar una experimentación bien controlada.

En el presente trabajo la dependencia de las temperaturas de transformación con gz, en particular analizamos Ms, es determinada salvando las limitaciones mencionadas a través del análisis de una cinta policristalina de 87.5Cu-12Al-0.5Be (wt%) con espesor de 30 μ m, obtenida por melt spinning, y sujeta a un tratamiento de recocido a 900 C x 5 min (en cápsula de cuarzo inerte) seguido de temple en agua a 100 C + envejecido a esa temperatura durante 1 hora. La microestructura de estas cintas tiene la particularidad de contener una distribución muy extendida de tamaño de grano (desde 3 a 100 μ m coexisten en la misma muestra), y, además, presentan temperaturas de transformación martensítica un poco por debajo de temperatura ambiente (Ms ~ 10 °C). Esto habilita el análisis in-situ mediante microscopio óptico de la transición entre la fase matriz β (con orden DO₃) y la martensita 18R.

Para determinar Ms se diseñó una platina adaptada a un microscopio óptico Olympus PME, que permite alojar láminas de $10x10 \text{ mm}^2$ de superficie e introducir vacío para evitar condensación de humedad. El descenso de la temperatura se logra mediante un dedo frío utilizando N2 líquido como refrigerante. La temperatura es registrada mediante termocupla K sensando la superficie de apoyo de la muestra. La Figura 1.a muestra la base de la platina donde se aloja la muestra y su emplazamiento en el microscopio.

Se realizó la captura de series de imágenes en zonas seleccionadas donde se logró el seguimiento de la transformación durante el enfriamiento controlado del material. En las distintas series se identificaron granos de diferentes tamaños y se determinó gz y la fracción de material

transformado vs T procesando las imágenes digitales mediante el programa Image-J. La figura 1.b muestra los valores de Ms vs gz obtenidos del conjunto de imágenes analizadas, donde Ms se define como la temperatura en que se alcanza 5% de material transformado en esta observación metalográfica. La figura destaca que, más allá de la importante dispersión observada, la curva de interpolación (en rojo) indica una reducción de Ms de 36 °C cuando el tamaño de grano disminuye de 100 a 20 μ m. Finalmente, la Figura 1.c, recoge imágenes seleccionadas del seguimiento de una de las zonas analizadas, y se la relaciona con la curva DSC de la muestra. Se observa correspondencia entre la temperatura Ms obtenida en la respuesta macroscópica (DSC) y el valor obtenido de las micrografías.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1: (a) Imagen de la base de la platina que aloja la muestra: La muestra es alojada en la base del dedo frio de cobre central y cubierta por un vidrio cubre-objeto sellado mediante o-ring y soportado por el disco de latón externo. El canal lateral permite la evacuación mediante bomba de vacío.
(b) Platina alojada sobre el microscopio óptico, con recipiente de refrigerante apoyado sobre ella.
(c) Imágenes del seguimiento de una de las zonas analizadas, en correspondencia con la curva DSC de la muestra.

2. REFERENCIAS

1.Adnyana, D.N., Effect of grain size on transformation temperatures in a grain-refined copper-based, shape-memory alloy. Metallography 1985, 18, pp 187-196.

2. Jianxin, W.U., Bohong, J., Hsu, T., Influence of grain size and ordering degree of the parent phase on Ms in a Cu-Zn-Al alloy containing boron. Acta Metallurgica, 1988, 36, pp 1521-1526.

 Pelegrina, J., Fabietti, L., Condó, A., Pozo López, G., Urreta, S., Philosophical Magazine, 2010, 90, pp 2793-2805.
 Dutkiewicz, J., Czeppe, T., Morgiel, J. Effect of titanium on structure and martensic transformation in rapidly solidified CuAlNiMnTialloys. Materials Science and Engineering 1999, A 275, pp 703-707.



Hugo Soul^{(1)(2)(3)*}, Sergio Soria ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾, Marcos Bergant ⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾, Alejandro Yawny ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾

⁽¹⁾ División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche (CNEA), San Carlos de Bariloche, Argentina.
⁽²⁾ Instituto Balseiro (UNCuyo y CNEA), San Carlos de Bariloche, Argentina
⁽³⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - CONICET
⁽⁴⁾ Comisión Nacional de Energía Atómica

Correo Electrónico (autor de contacto): hugo.soul@cab.cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Las tecnologías de fusión láser de polvos constituyen uno de los métodos de manufactura aditiva para la fabricación de componentes finales de mayor extensión. El proceso se basa en el agregado de capas sucesivas de polvo de algunas decenas de micrones de espesor. Cada capa es recorrida por un láser produciéndose la fusión (o el sinterizado) en las regiones de interés. De esta manera pueden obtenerse piezas en una variedad de materiales metálicos, poliméricos y cerámicos. Las ventajas que impulsan la introducción de la tecnología radican en la posibilidad de lograr diseños funcionales y personalizados, disminuyendo el peso de componentes críticos y optimizando el consumo de materiales y energía.

En lo que respecta a la fabricación de piezas en aleaciones metálicas, desde el punto de vista metalúrgico las microestructuras obtenidas presentan diferencias cualitativas respecto de las encontradas en procesos convencionales (fundición, trabajado en frío o caliente + tratamientos térmicos). El paso del haz funde y solidifica regiones localizadas del material (tamaño de pileta líquida ~ 300 mm) con muy altas velocidades de enfriamiento (10⁴ - 107 Ks⁻¹). Esto da lugar a sólidos compuestos por el agregado de regiones solidificadas en diferentes momentos, similar a la estructura de una soldadura multipasadas (Figura 1a). Hacia el interior de cada pasada se obtienen en general estructuras columnares hiperfinas compuestas por fases metaestables. Debido precisamente al carácter metaestable de las fases que componen la microestructura, es de esperar que las mismas evolucionen con la aplicación de tratamientos térmicos dando lugar también a cambios en las propiedades mecánicas de las aleaciones. Desde este punto de vista, la optimización de las microestructuras obtenidas por fusión láser vía tratamientos térmicos constituye un tema de actual interés en el ámbito de la ciencia de materiales.

Este trabajo forma parte de una investigación en curso, en la cual se estudia el efecto de tratamientos térmicos en aleaciones de AlSiMg obtenidas por fusión láser. En una primera etapa [2] se estudiaron probetas de la aleación AlSi10Mg (EOS, Alemania) de composición 10% Si - 0.4 % Mg, sometidas a un recocido de relajación de tensiones (SR – 2 hs a 300 0C) mas uno de solubilización (SA - 1 hr a 500 0C) y luego a envejecidos artificiales (AG – 160 0C) a diferentes tiempos, correspondientes a la condición termomecánica T6. Las imágenes de la Figura 1a, de microscopía óptica, corresponden a una metalografía de una probeta del material estudiado en un plano paralelo a la dirección de impresión, preparada posteriormente al recocido de relajación de tensiones pero antes del recocido de solubilización. Se ven revelados cortes transversales de las regiones del material que se funden en cada pasada del haz del láser. De acuerdo a lo mencionado en [1] el contraste se debe a la diferentes espesores de las láminas que forman la fase eutéctica y a una marcada diferencia en la concentración de precipitados de Si. Estos últimos se forman durante el recocido de relajación de tensiones. El recocido de solubilización elimina prácticamente las características microestructurales particulares asociadas al proceso de



fabricación. Si bien se mantiene la estructura columnar fina, se tiene ahora una matriz de Al sobresaturada en Si con precipitados de Si grandes distribuidos de manera homogénea.

El gráfico de la figura 1b muestra la evolución de la dureza Vickers con el tiempo de envejecido. Se observan sendos picos a tiempos de 380 y 1260 minutos respectivamente, sugiriendo dos procesos de endurecimiento separados. En la literatura se reportan dos mecanismos independientes que podrían explicar la existencia de estos picos [3]: por un lado los cambios en la morfología de la fase eutéctica que evoluciona hacia una esferoidización; por otro lado, el Si en solución sólida sobresaturada en las porciones de fase a-Al precipitaría en envejecidos prolongados. En una segunda etapa se repitió el esquema de experimentos excluyendo el recocido de solubilización. Se espera observar de esta manera que la microestructura obtenida luego del recocido de solubilización evolucione de forma gradual.

En el trabajo se presentarán resultados detallados del efecto del tiempo de envejecido en la microestructura, empleando básicamente metalografía/microscopía óptica, y su relación con las propiedades mecánicas evaluadas mediante la dureza Vickers, y para puntos de interés con ensayos de tensión y compresión. En particular, se reportarán resultados de la nueva serie de experimentos que incluyen tratamientos térmicos de envejecido sin la aplicación previa del recocido de solubilizado.



Figura 1. Aleación AlSi10Mg producida por fusión Láser: a) Metalografía correspondiente a una sección paralela a la dirección de fabricación adonde se observa la estructura multipasada. En la imagen insertada abajo a la izquierda con mayor amplificación se observa la estructura columnar fina al interior de una pasada. b) Evolución de la dureza Vickers con el tiempo de envejecido en probetas previamente sometidas a recocidos de relajación de tensiones y solubilización [2].

2. REFERENCIAS

1. J. Fiocchi, A. Tuissi, C. Biffi., Heat treatment of aluminium alloys produced by laser powder bed fusion: A review, Materials & Design, 2021. Materials and Design 204 (2021) 109651.

L. Apablaza, H Ortiz Villasuso, Efecto de tratamientos térmicos en las propiedades mecánicas de aleaciones AlSi10Mg fabricadas por SLM. Informe para la cátedra de Laboratorio II de Ingeniería Mecánica, Instituto Balseiro, 2018.
 L.Wang, J.Sun, el al, Enhancement in mechanical properties of selectively laser-melted AlSi10Mg aluminum alloys by T6-like heat treatment, Materials Sciences and Engineering A, 734 (2018), pp. 299-310



EFECTO DE PRECIPITADOS EN LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA DE UN ALAMBRE POLICRISTALINO DE Fe-Ni-Co-Al-Ti-B CON MEMORIA DE FORMA

Juan Cassinerio, Maria Florencia Giordana, Cesar E. Sobrero

Instituto de Física Rosario, Universidad Nacional de Rosario - CONICET, Rosario, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): cassinerio@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

Las aleaciones con memoria de forma presentan algunas notables propiedades tales como el efecto de memoria de forma, la capacidad para recuperar la forma inicial tras aplicar calor y la superelasticidad . Dichas propiedades están ligadas a una transformación de fase martensítica que se da durante la aplicación de tensión o cambios en la temperatura, la estructura cristalina se modifica desde una fase madre austenita a una producto martensita. Dentro de las aleaciones de este tipo la más estudiada es el Ni-Ti, empleada en múltiples usos, pero con altos costos que limitan su aplicación a mayor escala. Las aleaciones de Base-Fe son menos costosas y presentan una alternativa al momento de evaluar aplicaciones a escala industrial.

Para la aplicación de ambas propiedades, memoria de forma o superelasticidad, es de vital importancia que el material posea su rango de transformación a temperaturas adecuadas. Las temperaturas de transformación M_s o A_f se ajusta a las condiciones de temperaturas deseadas de trabajo modificando variables como la composición y microestructura. En particular, ajustar la presencia de precipitados permite modificar modificar M_s , temperatura de transformación hacia fase martensita, donde en el caso de la superelasticidad, mejorar el rendimiento al aumentar las deformaciones reversibles sin presentar plasticidad apreciable luego de varios ciclos mecánicos.

En el Fe-Ni-Co-Al-Ti-B (FNCATiB) las fases secundarias que juegan dicho rol en el material son los precipitados γ' (L12) de tipo Ni3Al y los β de NiAl (B2). La fase β genera un efecto mayoritariamente indeseado pues nuclea en bordes de grano fragilizando el material. Por otro lado los precipitados fase γ' juega un papel benéfico ya que son responsables de otorgar al material su propiedad termoelástica y permitiendo además ajustar las temperaturas de transformación martensítica. Además, es importante notar que el uso del Boro en esta aleación inhibe parcialmente la evolución de la fase beta. En el presente trabajo estudiamos el efecto de diferentes tratamientos térmicos y envejecidos en la microestructura y las temperaturas de transformación martensítica de alambrones policristalinos de FNCATiB.

Varillas policristalinas de $Fe_{41}Ni_{28}Co_{17}Al_{11.5}Ti_{2.5}B$ (at.\%) de 3 mm de espesor producidas por extrusión en frío con reducción de área de 98,5 % fueron estudiadas en este trabajo. Se trataron térmicamente a 1250°C por 30 min dentro de cápsulas de cuarzo con atmósfera en vacío y luego templadas en agua a 5°C, para eliminar la fase β . Subsecuente se procedió a aplicar los tratamientos térmicos de envejecido a 600, 650 y 700°C por 1, 4, 8 y 24 hs con el objetivo de controlar la presencia y tamaño de los precipitados γ' .

En la Fig. 1 se observa que la temperatura de transformación martensítica variar con el tiempo de envejecimiento aplicado en las muestras a diferentes temperaturas, es decir, debido al efecto de los precipitados nucleados a partir de estos tratamientos térmicos. Para el envejecido a 600°C se observa un aumento en la temperatura de transformación de fase M_s al incrementar los tiempos de envejecido 1 hora, 4, 8 y hasta 24 hs. Este aumento es visible también para muestras con



envejecidos a mayores temperaturas de 650°C y 700°C.

Esto indicaría el efecto de los precipitados en la temperatura de transformación martensítica, ya sea debido a un efecto de distorsión de la red, como también de la propia extracción de componentes químicos de la fase primaria γ (FCC) para la nucleación de estas fases secundarias γ' (L12).



Figura 1: Temperatura de transformación de fase (Ms) de aleación con memoria de forma FeNiCoAlTiB luego de envejecido con inducción de crecimiento de precipitados γ' en función de tiempo de envejecido, con temperaturas de envejecidos de a. 600°C b. 650°C y c. 700°C.

2. REFERENCIAS

1. C.E.Sobrero, C.Lauhoff, T.Wegenner, T.Niemdorf, P.Krooß, On the Impact of Texture and Grain size on the Pseudoelastic properties of Polycrystalline Fe-Ni-Co-Al-Ti Alloy, Shap Mem.Superelasticity, Vol 6 (2020),pag. 191-201.



ESTUDIO DE FASES DURANTE LA ETAPA DE PARTICIONAMIENTO EN UN TRATAMIENTO NO CONVENCIONAL PARA UN ACERO **ASTM A335 P91**

Besoky, J. I.^{(1,2)*}, Danón, C.A.⁽²⁾, Ramos, C.P.⁽³⁾

⁽¹⁾Instituto Sabato, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) – Universidad Nacional de San Martín, San Martín, Bs. ⁽²⁾ Gerencia Materiales, CNEA, San Martín, Bs As., Argentina.

⁽³⁾ Gerencia Investigación y Aplicaciones (CNEA) e Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CONICET-CNEA), San Martín, Bs. As., Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): besoky@tandar.cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Los aceros ferrítico-martensíticos del tipo 9Cr han sido utilizados durante las últimas décadas para aplicaciones de alta temperatura por exhibir una combinación favorable de resistencia a la termofluencia, propiedades térmicas y resistencia a la oxidación, como así también una buena soldabilidad. Por otra parte, el grado P91 ha demostrado una respuesta adecuada frente a la irradiación, por lo que ha sido propuesto como material estructural para los componentes de los reactores nucleares de IV Generación. El tratamiento térmico convencional para este tipo de acero es un normalizado a 1040-1060 °C seguido de un revenido entre 740 y 760 °C durante 1 o 2 horas.

Con el propósito de utilizar esta familia de aceros, ante requerimientos crecientes de temperatura y presión, se han estudiado diferentes alternativas, tales como la adición de nuevos elementos aleantes. Asimismo, la utilización de tratamientos térmicos no convencionales durante la fabricación de este acero ha demostrado una mejora en las propiedades mecánicas, sin la necesidad de modificaciones -usualmente costosas- en la composición química del material [1-3].

En este trabajo se explora una variación del tratamiento térmico de Temple y Particionamiento [4] (O&P, por sus siglas en inglés) aplicado a un acero ASTM A335 P91, seguido de una etapa de revenido convencional, para obtener una microestructura de tipo martensita revenida. y evaluar a futuro sus propiedades frente a la termofluencia.

Originalmente el tratamiento Q&P consiste en un templado desde un estado completamente austenítico a una temperatura (QT) situada entre las temperaturas de inicio y finalización de la transformación martensítica (MS y MF respectivamente), de forma tal que cierta cantidad de austenita no transformada esté en contacto con la martensita recién formada. Luego, el acero se mantiene a una temperatura de particionamiento constante (PT, a QT o por encima de QT) permitiendo que los átomos de carbono migren de la martensita sobresaturada hacia la austenita no transformada. Finalmente se enfría hasta temperatura ambiente, pudiéndose retener cierta fracción de austenita (AR). En nuestro caso, dado que el acero contiene elementos fuertemente formadores de carburos, se presume que el proceso de particionamiento de carbono ocurrirá simultáneamente con la precipitación de segundas fases. Resulta entonces de sumo interés conocer los fenómenos que ocurren en dicha etapa, dado que podrían promover una microestructura beneficiosa frente a la termofluencia.

Los tratamientos térmicos fueron realizados en un dilatómetro Bähr DIL 805A y consistieron en un calentamiento a 1 °C/s hasta 1050 °C, un mantenimiento a dicha temperatura (esto es, en fase austenita) durante 30 minutos, un enfriamiento a 1 °C/s hasta la temperatura PT seguido de un mantenimiento isotérmico durante 1, 5 y 20 min, y por último un enfriamiento a 10 °C/s hasta temperatura ambiente. Las temperaturas de particionamiento fueron 339, 322, 308 y 287 °C, para las que se esperan fracciones de martensita de 75, 85, 90 y 95 % respectivamente. Las probetas fueron posteriormente analizadas mediante difracción de rayos X en un difractómetro Panalytical modelo Empyrean, equipado con un detector ultra-rápido Pixcel y utilizando radiación CuK₂ en geometría de Bragg-Brentano. Los difractogramas obtenidos fueron ajustados



utilizando el programa MAUD (Materials Analysis Using Diffraction), basado en el método de refinamiento de Rietveld, lo que permitió identificar no sólo la presencia de AR sino también las segundas fases precipitadas.

A partir de estas muestras se prepararon además absorbentes para ser analizados por Espectroscopía Mössbauer; técnica que permitió lograr una estimación más certera del porcentaje relativo de AR para cada una de las muestras estudiadas, agregando también información sobre la concentración de carbono en esa fase. Adicionalmente se obtuvieron micrografías electrónicas de barrido por emisión de campo, que mostraron la compleja microestructura surgida luego de la etapa de particionamiento.

En la Figura 1(a) se observa claramente la expansión registrada en el dilatómetro durante la etapa de particionamiento; y una segunda transformación martensítica que ocurre en el enfriamiento final, cuya temperatura de inicio disminuye con la temperatura y el tiempo de permanencia en la etapa de particionamiento, Figura 1(b).



Figura 1. (a) Expansión dilatométrica durante la etapa de particionamiento. (b) Variación de la MS2 con la temperatura y tiempo de particionamiento.

Entre los varios fenómenos competitivos que pueden contribuir positiva o negativamente al cambio volumétrico detectado durante la etapa de particionamiento, cabe mencionar: la partición de carbono de la martensita hacia la austenita, la precipitación de carburos, el revenido a baja temperatura, la recuperación de dislocaciones en la martensita, la formación de bainita o inclusive la formación de martensita isotérmica. Algunos producen una expansión mientras que otros promueven una contracción, y a priori no se puede descartar ninguno de ellos. Sin embargo, la evidencia experimental obtenida durante el desarrollo del presente trabajo permitiría sugerir la concurrencia de los siguientes dos fenómenos: el enriquecimiento en carbono de la austenita, detectado indirectamente a través del descenso de la temperatura de inicio de la segunda transformación martensítica, y la precipitación de carburos o carbonitruros de baja temperatura, presentes en los diagramas de difracción de rayos X. En lo que se refiere al primero de ellos y siguiendo la metodología utilizada en Besoky y colaboradores [5], se estimó la cantidad de carbono en la fase AR a partir de los espectros Mössbauer, la cual sugiere una relación con la expansión observada por dilatometría.

2. REFERENCIAS

Plesiutschnig, E., Beal, C., Sommitsch, C., Paul, S., Zeiler, G., "Ferritic phase transformation to improve creep properties of martensitic high Cr steels." Scripta Materialia 122 (2016): 98-101.
 Shang, Z., Ding, J., Fan, C., Song, M., Li, J., Li, Q., Xue, S., Hartwig, K.T., Zhang, X., "Tailoring the strength and the strength and the strength of the strength and the strength of the strength and the str

ductility of T91 steel by partial tempering treatment." Acta Materialia 169 (2019): 209-224.

[3] Vivas, J., Capdevila, C., Altstadt, E., Houska, M., Sabirov, I., San-Martín, D. "Microstructural degradation and creep fracture behavior of conventionally and thermomechanically treated 9% chromium heat resistant steel." Metals and Materials International 25, no. 2 (2019): 343-352.

[4] Speer, J., Matlock, D.K., De Cooman, B.C., Schroth, J. G. "Carbon partitioning into austenite after martensite transformation." Acta materialia 51, no. 9 (2003): 2611-2622.

[5] Besoky, J.I., Danon, C.A. Ramos, C.P. "Retained austenite phase detected by Mössbauer spectroscopy in ASTM A335

P91 steel submitted to continuous cooling cycles." Journal of Materials Research and Technology 8, no. 2 (2019): 1888-1896.



PRECIPITACIÓN γ EN UNA ALEACIÓN FERROMAGNÉTICA CON MEMORIA DE FORMA (β) Co₄₀Ni₃₂Al₂₈

J. P. Staneck^{(1, 2)*}, M. Stipcich^(1, 3)

⁽¹⁾ Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Fac. de Cs. Exactas, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de **Buenos** Aires

⁽²⁾ Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) ⁽³⁾ Comisión Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

*Correo Electrónico: jstaneck@ifimat.exa.unicen.edu.ar

1. RESUMEN

En las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (FSMAs) base Co-Ni-Al [1,2], la fase β (B2, BCC) sufre una transformación martensítica alrededor de una temperatura T₀, y una transición ferromagnética-paramagnética a una temperatura TC, ambas variables con la composición [3,4]. Al igual que en el resto de las FSMAs, la fase b es extremadamente frágil, al punto de que es posible generar la fractura de una muestra durante la transición martensítica por acumulación de defectos en bordes de grano. Su rango de composición martensítico se ubica cercano a un campo de dos fases, por lo que las FSMAs de Co-Ni-Al generalmente consisten en una estructura de fases b + g, que pueden existir en una amplia composición y rangos de temperatura [5,6].

Ha sido observado que la presencia de la fase g(A1, FCC) puede mejorar significativamente la ductilidad de estas aleaciones, mediante la precipitación en borde de grano [7,8]. Estos precipitados pueden acomodar la deformación de la transformación, aliviar las tensiones en los granos adyacentes y detener las grietas mediante una extensa deformación plástica, mejorando así la ductilidad de la transformación y los efectos de la memoria de la forma [7]. Consecuentemente, un control estricto de la descomposición de la fase β , en dos fases más estables $(\beta + \gamma)$, es imprescindible. De acuerdo a la composición de la aleación, estos precipitados se generan durante la fundición o a través de procesos termomecánicos posteriores.

En este trabajo se estudia la evolución de la microestructura y la precipitación de fase γ en una aleación bifásica ($\beta + \gamma$) Co₄₀Ni₃₂Al₂₈, a través de tratamientos termomecánicos y análisis micrográficos (LEICA DMI3000 M). La aleación fue fabricada a partir de elementos de pureza, Co-99,0%, Al-99,9% y Ni-99,7%, en un horno de inducción bajo atmósfera de Ar. La muestra principal fue sometida a un homogeneizado a 800 °C por 4 horas y posteriormente a 1350 °C por 2 horas. Luego de extraer una muestra, la pieza fue laminada en caliente a 1100 °C, hasta lograr un 50% de su espesor inicial. Sobre muestras laminadas y sin laminar, se realizó un tratamiento de homogeneizado a fase β , con un posterior templado en un baño de agua y hielo. Para estudiar la influencia sobre la descomposición de fase β , las muestras obtenidas fueron sometidas a distintas temperaturas de recocido (1250 °C, 1100 °C y 1000 °C) y se analizó la evolución de la fracción en volumen de la fase y en función del tiempo y de la temperatura, como así también de la morfología de los precipitados y de la precipitación en bordes de grano.

El tamaño de grano promedio obtenido para la aleación sin laminar es de 1,1 mm mientras que las muestras laminadas presentan un tamaño de grano promedio de 0,7 mm. La morfología de granos cambia de columnar con bordes de grano curvos y/o irregulares (muestras sin laminar) a poliédrica regular con bordes de grano curvos y regulares en las muestras laminadas. Esto evidencia que el laminado hace más homogénea la microestructura y aumenta la superficie de borde de grano.



Para el tratamiento térmico a 1250 °C, el comportamiento de la precipitación de fase γ durante el recocido fue similar para las muestras laminadas y sin laminar, con un crecimiento rápido en los primeros minuto y alcanzando la saturación a los 90 minutos, con una fracción en volumen máxima de 11,5%. Para las muestras con temperaturas de recocido menores, las tasas de crecimiento disminuyen conforme la temperatura es menor, y la saturación se observa a tiempos mayores a 3 hs, con 17,5% para el recocido a 1100 °C y 19% para el recocido a 1000 °C.

En comparación, a temperaturas de recocido mayores, la precipitación de fase γ es mayor en los bordes de grano que intragranular, mientras que a temperaturas de recocido menores, los precipitados aumentan en número y disminuyen considerablemente en tamaño, precipitando mayoritariamente de forma intragranular (Figura 1).



*Figura 1. Micrografías de Co*₄₀*Ni*₃₂*Al*₂₈: *sin laminar: a) 1250 °C (7 hs); laminada al 50%: b) 1250 °C (7 hs), c) 1100 °C (7 hs) y d) 1000 °C (7 hs).*

2. REFERENCIAS

1. Y. Tanaka, K. Oikawa, Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida. Materials Science and Engineering A 438–440 (2006) pp. 1054–1060.

2. Oikawa K., Wulff L., Iijima T., Gejima F., Ohmori T., Fujita A., Fukamichi K., Kainuma R., Ishida K. Appl. Phys. Lett. 79 (2001) pp. 3290-3292.

- 3. R. Kainuma, I. Ise, C.C. Jai, H. Ohtani, K. Ishida. Intermetallics 4 (1996) pp. S151-S158
- 4. B. Rajini Kanth, N.V. Ramarao, A.K. Panda, R. Gopalan, A. Mitra, P.K. Mukhopadhyay. J. Alloys Compd. 491 (2010)
- 22–25
- 5. Bu, F., Xue, X., Wang, J. et al. J Mater Sci: Mater Electron (2018) 29: 19491
- 6. Y. Kimura, S. Miura, T. Suzuki, Y. Mishima. Mater. Trans. JIM 35 (1994) pp 800-807
- 7. Rebecca D.Dar, Haoxue Yan, Ying Chen. Scripta Materialia 115 (2016) pp. 113-117.
- 8. K. Ishida, R. Kainuma, N. Ueno, T. Nishizawa. Metall. Trans. A. 22 (1991) pp. 441-446

EFECTO DEL Cr EN LA ESTABILIDAD DE FASES, PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y TERMODINÁMICAS EN ALEACIONES DE Fe-Mn

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Lina Maria Guerrero ^{(1,2)*}, Paulo La Roca ^(2,3), Alberto Baruj ^(2,4), Marcos Sade ^(2,4)

⁽¹⁾ Instituto de Física Rosario (CONICET-UNR), Rosario, Santa Fé, Argentina.
 ⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina.
 ⁽³⁾ Instituto para Materiales Avanzados (INAMAT), Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, Pamplona, España.

(4) Centro Atómico Bariloche - Instituto Balseiro (CNEA), Bariloche, Rio Negro, Argentina.

*Correo Electrónico (Lina Maria Guerrero): guerrerosalazar@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

El sistema binario Fe-Mn exhibe una transformación martensítica [1], la cual ocurre entre dos fases cristalinas: la fase madre (austenita), que en este sistema posee una estructura fcc (γ) que es retenida por templado desde alta temperatura y la fase resultante (martensita), que presenta una estructura hcp (ϵ)[2].

Esta transformación puede ser inducida por cambios de temperatura o por la aplicación de tensiones mecánicas [3]. Para contenidos de Mn suficientemente pequeños se puede formar una martensita con estructura bcc (α ') [4]. La transformación martensitica fcc-hcp presente en los sistemas Fe-Mn es la base del efecto de memoria de forma (EMF), el cual es parcial en estas aleaciones [5]. Para mejorar este efecto, se agregan elementos sustituyentes como Co, Si, Ni, Cr o algunos intersticiales como Nb, N y C. También se realizan procesos termomecánicos como el "training" y el "aus-forming" [6].

Generalmente, el agregado de Cr a sistemas basados en Fe-Mn tiene como objetivo mejorar la resistencia a la corrosión y a la oxidación del material [7-10]. Trabajos anteriores indican que el Cr también podría afectar la energía de falla de apilamiento de las aleaciones basadas en el sistema Fe-Mn de forma diferente a como lo hacen otros aleantes como el Si o el Co [9]. Esto es importante ya que el EMF de las aleaciones Fe-Mn-Cr está asociado a la energía de falla de apilamiento [11], [12]. En principio, el Cr actúa de la misma forma que en aceros estándar, es decir, en adiciones de más del 6,7 wt.% su efecto estructural es el de estabilizar la ferrita (α). Por otro lado, si el contenido de Cr es superior al 13 wt.%, a altas temperaturas puede precipitar una fase tetragonal (σ) [13], [14] que aumentaría la fragilidad de la aleación. Por lo cual, se puede ver que el Cr no es un elemento neutral y, al ser agregado, afecta directamente la estabilidad de las fases presentes en el sistema Fe-Mn.

En este trabajo se presenta un estudio experimental sistemático sobre la transformación martensítica fcc-hcp en el sistema Fe-Mn-Cr considerando diferentes aspectos: (i) la estabilidad relativa de las fases fcc y hcp, (ii) el ordenamiento magnético de la fase fcc, (iii) los parámetros estructurales y el cambio de volumen

entre fcc y hcp, (iv) la fuerza motriz de la transformación martensítica, (v) la nucleación de la martensita hcp, y (vi) el ciclado térmico a través de la transformación martensítica. Para ello se fabricaron aleaciones en todo el intervalo de composición química donde la transformación martensítica tiene lugar: 13,7<wt.% Mn<27,5 y 2,1<wt.% Cr<12,4. El estudio realizado involucra el uso de las técnicas de análisis por activación neutrónica, resistencia eléctrica, dilatometría, magnetización, microscopía óptica, difracción de rayos X y calorimetría. De esta manera fue posible medir las temperaturas de ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc (TN) y las temperaturas de trasformación martensítica (MS y AS). Se encontró que el incremento



en el contenido de Cr tiende a disminuir la TN, y el de Mn, por el contrario, tiende a aumentarla. Se encontró que en aleaciones donde la MS>TN, la adición de Cr y de Mn tienden a disminuir la MS y AS, lo que produce un efecto estabilizador sobre la austenita. También se hallaron los parámetros de red de las fases presentes (afcc, ahcp y chcp) y el cambio de volumen involucrado. Se halló que el aumento en el contenido de Cr tiende a aumentar dichos parámetros y a disminuir el cambio de volumen entre las fases. Asimismo, se determinó la fuerza motriz de la transformación y se observó que, al aumentar el contenido de Cr y de Mn, el valor absoluto de la fuerza motriz tiende a disminuir. Además, se estudiaron la nucleación de la martensita hcp y los componentes energéticos involucrados. Se encontró que cuando aumenta la cantidad de Cr disminuye la energía de deformación, lo que podría tener un efecto positivo en el EMF de esta aleación. La energía de falla de apilamiento también tiende a disminuir con el incremento del Cr y se encontró que el tamaño del núcleo crítico de hcp es de entre 5 y 6 planos. Por último, se encontró que cuando el contenido de Cr aumenta, el efecto del ciclado térmico sobre la barrera energética que se opone a la transformación, disminuye. Esto puede deberse a que el aumento del Cr produce un cambio de volumen pequeño entre fcc y hcp, que podría conducir a una menor introducción de deformación plástica durante el ciclado térmico a través de la transformación martensítica.

2. REFERENCIAS

[1] P. Chowdhury and H. Schitoglu, "Deformation physics of shape memory alloys - Fundamentals at atomistic frontier," Prog. Mater. Sci., vol. 88, pp. 49-88, 2017.

[2] W. Huang, "An assessment of the Fe-Mn system," Calphad, vol. 13, no. 3, pp. 243-252, Jul. 1989.

[3] K. Otsuka and C. M. Wayman, Shape Memory Materials. Cambridge University Press, 1998.

[4] P. La Roca, A. Baruj, and M. Sade, "Shape-Memory Effect and Pseudoelasticity in Fe-Mn-Based Alloys," Shape Mem. Superelasticity, vol. 3, no. 1, pp. 37–48, 2017. [5] H. Schumann and H. F., "Einfluss wiederholter Phasenubergange auf die γ-ε-Umwandlung in austenitischen

Manganstahlen," Z. Met., vol. 56, pp. 165–172, 1965.

[6] H. Peng, J. Chen, Y. Wang, and Y. Wen, "Key Factors Achieving Large Recovery Strains in Polycrystalline Fe-Mn-Si-Based Shape Memory Alloys: A Review," Adv. Eng. Mater., vol. 20, no. 3, pp. 1-18, 2018.

[7] H. Otsuka, H. Yamada, T. Maruyama, H. Tanahashi, S. Matsuda, and M. Murakami, "Effects of alloying additions on Fe-Mn-Si shape memory alloys.," ISIJ Int., vol. 30, no. 8, pp. 674-679, 1990.

[8] X. M. Zhu and Y. S. Zhang, "Investigation of the Electrochemical Corrosion Behavior and Passive Film for Fe-Mn, Fe-Mn-Al, and Fe-Mn-Al-Cr Alloys in Aqueous Solutions," CORROSION, vol. 54, no. 1, pp. 3–12, Jan. 1998.

[9] Y. N. Petrov, "On the electron structure of Mn-, Ni- and Cr-Ni-Mn austenite with different stacking fault energy," Scr. Mater., vol. 53, no. 10, pp. 1201-1206, 2005.

[10] S. Nevin Balo and F. Yakuphanoglu, "The effects of Cr on isothermal oxidation behavior of Fe-30Mn-6Si alloy," Thermochim. Acta, vol. 560, pp. 43-46, 2013.

[11] Y. Watanabe, H. Sato, Y. Nishino, and I. S. Kim, "Training effects on damping capacity in Fe-Mn and Fe-Mn-Cr alloys," Mater. Sci. Forum, vol. 638-642, pp. 2201-2206, 2010.

[12] M. Sade, A. Baruj, and H. E. Troiani, "Fcc/hcp martensitic transformation temperatures and thermal cycling evolution in Fe- Mn-Cr alloys," New Dev. Metall. Appl. High Strength Steels, Buenos Aires 2008 - Proc. Int. Conf. New Dev. Metall. Appl. High Strength Steels, vol. 2 Physical, pp. 1183-1191, 2008.

[13] P. Franke (Ed) and H. J. Seifert (Ed), Ternary Steel Systems: Phase Diagrams and Phase Transition Data. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.

[14] M. Schwind, J. Källqvist, J. O. Nilsson, J. Ågren, and H. O. Andrén, "Σ-Phase Precipitation in Stabilized Austenitic Stainless Steels," Acta Mater., vol. 48, no. 10, pp. 2473-2481, 2000.

TRANSFORMACIONES DE FASES EN EL MESOSIDERITO MINCY: SU COMPRENSIÓN A TRAVÉS DE LA TÉCNICA DE EBSD Y SU RELACIÓN CON LAS CONDICIONES QUE RIGIERON EL SISTEMA SOLAR PRIMITIVO

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Laura Noel García^{(1)*}, Pablo Risso⁽²⁾, Vanina Tartalini(2), Raúl Bolmaro⁽²⁾, María Eugenia Varela⁽¹⁾, Martina Ávalos⁽²⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencias Astronómicas, de la Tierra y del Espacio (ICATE), Universidad Nacional de San Juan, CONICET, San Juan, Argentina

⁽²⁾ Instituto de Física Rosario (IFIR), Universidad Nacional de Rosario, CONICET, Rosario, Argentina

*Correo Electrónico: laura.noel.garcia@mi.unc.edu.ar

1. RESUMEN

Los meteoritos son rocas muy particulares que brindan importantes pistas para la comprensión de los diferentes procesos que rigieron el Sistema Solar primitivo [1]. En particular, los mesosideritos son meteoritos con una estructura compuesta por metal y silicatos, y por esto se los considera representativos de la zona comprendida entre el núcleo y el manto del interior planetario [2]. El principal problema con esta visión clásica es que no existe, hasta el día de hoy, un modelo capaz de explicar satisfactoriamente la conformación de esta estructura. Sistemas de tal complejidad, requieren de un esfuerzo interdisciplinario, para lo cual es necesario delimitar áreas de estudio. Una delimitación natural en el estudio de los mesosideritos, es la discriminación de las fases presentes en fases metálicas y silicatos. En este trabajo nos centramos en las fases metálicas del mesosiderito Mincy, ejemplar disponible en el repositorio internacional de meteoritos del ICATE. La finalidad del estudio de dicho ejemplar, es la de comprender los procesos que podrían haber estado involucrados en la conformación de estas fases y, por lo tanto, en la formación del sistema solar primitivo. Para ello se utilizó la técnica de EBSD, obteniéndose información sobre las fases, orientaciones y relaciones de orientación entre las mismas. En términos generales, en este mesosiderito, las fases metálicas son aleaciones de Fe-Ni-C que se encuentran distribuidas formando una suerte de nódulos.

En éstos se puede encontrar una fase rica en Ni, de estructura fcc- γ denominada taenita, la cual se encuentra en contacto con una fase pobre en Ni, de estructura bcc- α denominada kamacita. La taenita se halla tanto en la intercara kamacita/silicatos como rodeada de kamacita, es decir, aislada de los silicatos.

En la Figura 1 se resumen los resultados obtenidos hasta el momento utilizando EBSD sobre un mosaico de la muestra completa, cuya dimensión mayor alcanza los 2cm, y construido mediante microscopía óptica. Sobre este mosaico también se montaron imágenes de microscopía óptica DIC. Estos resultados, sumados a la detección previa de una posible zona de íntima mezcla entre la tetrataenita (fase ordenada Fe-Ni, L10- γ ') y la kamacita, darían algunas pistas sobre las transformaciones a las que se habría sometido el metal en Mincy. Las evidencias son consistentes con un proceso de refundido de la microestructura inicial [3], el cual podría ser el resultado de un impacto entre "carrier bodies". A continuación, tendría lugar, primeramente, una etapa en la cual se da la transformación de L \rightarrow g que formaría taenita principalmente como un monocristal con orientaciones específicas entre los subgranos y maclas. Luego la taenita sufriría una transformación en estado sólido $\gamma \rightarrow \gamma'+a$ para formar kamacita como nódulos aliotromórficos en los bordes de grano de la taenita. Esta sería la segunda etapa de la transformación. Una tercera etapa consistiría en una nueva descomposición de la taenita, pero ahora en su forma ordenada y en kamacita. En este caso, los sitios de nucleación ya no serían los bordes de la taenita sino



dislocaciones u otros defectos lejos de las intercaras taenita/kamacita. Las texturas locales obtenidas a partir de los diferentes barridos de EBSD permiten identificar relaciones específicas en la taenita y en la kamacita, así como relaciones de orientación específicas entre taenita y kamacita que confirman las hipótesis del modelo propuesto de transformaciones sufridas por este mesosiderito.



Figura 1. Sección pulida del mesosiderito Mincy. Sobre una imagen completa de la muestra obtenida usando microscopía óptica, se montaron imágenes de microscopía óptica DIC con detalles de los nódulos kamacita(bcc)+taenita(fcc) y las imágenes de mapas de Figuras de Polo Inversas (IPF). Se adjuntan los triángulos de referencia para ambas fases.)

2. REFERENCIAS

1. A. Brezina. The arrangement of collections of meteorites, Proceedings of the American Philosophical Society, 43th, Vol. 176, pp. 211-247, 1904.

2. Krot, K. Keil, E. Scott et al. Classification of meteorites and their genetic relationships, Meteorites and Cosmochemical Processes: Treatise on Geochemistry, Vol. 1, pp. 1-63, 2014.

3. V. Buchwald. Handbook of Iron Meteorites, Volumes 1-3, University of California Press, Berkeley, CA, 1975.



LA DESCOMPOSICIÓN DE CARBUROS DE HIERRO COMO POSIBLE FUENTE DE CARBONO PARA LA FORMACIÓN DE CLIFTONITAS EN LOS METEORITOS DE HIERRO IAB

Laura Noel García^{(1)*}, María Eugenia Varela⁽¹⁾, María Inés Castro⁽²⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencias Astronómicas, de la Tierra y del Espacio (ICATE), Universidad Nacional de San Juan, CONICET, San Juan, Argentina

⁽²⁾ Instituto de Investigaciones Mineras, Universidad Nacional de San Juan, San Juan, Argentina

*Correo Electrónico: laura.noel.garcia@mi.unc.edu.ar

1. RESUMEN

Los meteoritos de hierro son aleaciones hierro-níquel con cantidades minoritarias de cobalto, azufre, fósforo y carbono. Sólo en algunos de estos meteoritos, el carbono se presenta como grafito o como carburos de hierro. Entre éstos, se encuentran los clasificados como IAB, IIC y IIAB, IIIAB y IIE [1, 2]. A este grupo de meteoritos de hierro ricos en grafito se los denomina meteoritos de hierro no magmáticos. Su origen es aún incierto, a diferencia de los meteoritos de hierro magmáticos, a los cuales se los vincula con núcleos de asteroides [3]. Es en el grupo de meteoritos, donde se centra el trabajo que vincula la metalurgia y la cosmoquímica, particularmente en el meteorito Campo del Cielo, hallado en la provincia de Chaco hace aproximadamente 5000 años y cuyo origen remonta a los inicios del Sistema Solar, es decir, 4500 millones de años atrás. En Campo del Cielo, el carbono se encuentra formando parte de la kamacita (bcc- α) y de una estructura muy particular de grafito, denominada cliftonita, un agregado de grafito con morfología de un cubo octaédrico truncado, cuvo origen podría dar mayores pistas sobre las condiciones que tuvieron lugar durante la formación de los meteoritos de hierro no magmáticos. Datos preliminares de los isótopos de carbono obtenidos en las formaciones de grafito del meteorito San Juan (IAB) [4], advierten grandes heterogeneidades isotópicas en una escala de micrómetros, lo que podría interpretarse como el resultado de la mezcla de carbono de diferentes fuentes. Si la formación de grafito en estos meteoritos hubiera tenido lugar a altas temperaturas, la heterogeneidad isotópica debería haberse eliminado. En línea con esto, se encuentra la propuesta de Brett y Higgins [5], quienes postulan a las clifonitas como el resultado de la descomposición de cohenita. Sin embargo, sus conclusiones se basan en experimentos de recocido efectuados en aleaciones sintéticas con contenidos de níquel inferiores al 7wt% típico en estos meteoritos.

Con el fin de revisar estas conclusiones y/o proponer otros métodos alternativos para el crecimiento de las cliftonitas es que se planificó inspeccionar, en primer lugar, la posible grafitización parcial de estas formaciones de grafito, tal y como lo hicieran Charon et al. [6], en las acapulcoitas y londranitas. Para ello, se efectuaron una serie de mediciones mediante espectroscopía Raman en distintas posiciones a lo largo del radio de las cliftonitas en una de las muestras de Campo del Cielo, la cual forma parte del repositorio internacional de meteoritos del ICATE. Esta muestra es la única que previamente no se había grafitizado para estudios de microscopía electrónica, lo que es de suma importancia para no alterar las mediciones Raman. Los espectros fueron adquiridos en el laboratorio LANN del INFIQC, UNC. Los resultados muestran variaciones en el FWHMG desde el centro hacia la periferia de las cliftonitas, presentando el centro un menor grado de grafitización. Luego se preparó otra muestra de Campo del Cielo (ejemplar Huchu Payana), donde se seleccionó una región (Figura 1) para efectuar un







2. REFERENCIAS

1. V. Buchwald. Handbook of Iron Meteorites, Volumes 1-3, University of California Press, Berkeley, CA, 1975.

 E. Scott. Iron Meteorites: Composition, Age, and Origin, Oxford Research Encyclopedia of Planetary Science, 2020.
 A. Krot, K. Keil, E. Scott et al. Classification of meteorites and their genetic relationships, Meteorites and Cosmochemical Processes: Treatise on Geochemistry, Vol. 1, pp. 1-63, 2014.

4. T. Maruoka, G. Kurat, E. Zinner et al. Carbon isotopic heterogeneity of graphite in the San Juan mass of the Campo del Cielo IAB iron meteorite, Lunar Planet. Sci. XXXIV, 2003.

5. R. Brett and G.T. Higgins. Cliftonite: A proposed origin, and its bearing on the origin of diamonds in meteorites, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 33, Issue 12, pp. 1473-1484, 1969.

6. E. Charon, J. Aléon and J. Rouzaud. Impact delivery of organic matter on the acapulcoite–lodranite parent-body deduced from C, N isotopes and nanostructures of carbon phases in Acapulco and Lodran, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 142, pp. 224-239, 2014.



Mercedes Andrea Duran^{(1, 2)*}, María Inés Luppo⁽¹⁾, Claudio Ariel Danón⁽¹⁾

⁽¹⁾ Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), San Martín, Bs As., Argentina. ⁽²⁾ GTSyCM3, INTECIN, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

* mduran.ext@fi.uba.ar

1. RESUMEN

Durante las últimas décadas, la operación de las plantas de potencia con combustible fósil ha apuntado a un aumento de la eficiencia energética y la reducción de emisiones de gases efecto invernadero; ello ha conducido al diseño de sistemas que empleen temperaturas y presiones de trabajo cada vez más elevadas. Así, los materiales destinados a la manufactura de componentes críticos de estas plantas deben satisfacer requerimientos mucho más exigentes con respecto a los tradicionalmente establecidos. En forma paralela, el cambio conceptual en cuanto al diseño y fabricación de reactores nucleares de la llamada Generación IV ha conllevado, igualmente, modificaciones significativas en las condiciones de servicio y, por ende, en la selección de materiales. Los nuevos materiales estarán sometidos a mayores temperaturas de operación, mayores dosis de radiación por neutrones rápidos y ambientes altamente corrosivos. Por lo tanto, los materiales seleccionados para la fabricación de componentes estructurales de estos reactores deberán cumplir una serie de especificaciones tales como alta estabilidad térmica, buena respuesta frente a la termofluencia bajo irradiación, propiedades mecánicas favorables y poseer además propiedades tecnológicas (soldabilidad, trabajabilidad, costos) adecuadas [1,2]. Los aceros ferrítico-martensíticos (F/M) de alto Cr son los principales candidatos para la fabricación de componentes estructurales de Reactores de Generación IV, por su buena resistencia mecánica, alta resistencia al creep y buena estabilidad metalúrgica [3]. Debido a la presencia de los elementos aleantes W y B, el acero ASTM A335 P92 (9CrMoWVNbVNB) presenta mejores propiedades al creep que el grado P91 (9Cr1MoNNbV); uno de los motivos de dicha mejora es la estabilidad que el B le confiere a la dispersión de carburos de tipo $M_{23}C_6$ al disminuir la velocidad de engrosamiento de los mismos [4,5]. Por otro lado, estudios previos [6,7] sugieren fuertemente que el rango de estabilidad en temperatura de estos carburos también es mayor en el acero P92, esto es, se ha observado en ciclos térmicos de soldadura que ellos se disuelven a temperaturas más altas (en zonas cercanas a la línea de fusión) que las observadas en el acero P91 (donde se disuelven en regiones intermedias de la zona afectada por el calor de grano fino). Es importante destacar que el control del tamaño de grano austenítico está íntimamente relacionado con la evolución de las segundas fases precipitadas durante los tratamientos térmicos, es decir, estas fases son las encargadas de anclar los bordes de grano de la austenita inhibiendo su crecimiento. Cuando estas partículas incrementan su tamaño más allá de un determinado límite, pierden efectividad en el anclaje de los bordes de grano austeníticos, lo cual puede conducir a un crecimiento anormal de grano, impactando directamente en las propiedades mecánicas finales del producto [8].

En el presente trabajo se estudió la evolución de segundas fases precipitadas de un acero grado 92 durante el mantenimiento en austenita a 1050 °C por tiempos comprendidos entre 0 y 5 minutos, calentando y enfriando a 50 °C/s (muestras: M0, M1, M2, M3, M4 y M5). La forma, tamaño y

sitio de nucleación de los precipitados MX ricos en V (VN) cambiaron significativamente con respecto a la condición de suministro del acero en los primeros 5 minutos de austenizado. Además, se relacionó la variación observada en la temperatura de inicio de la transformación martensítica -como una función del tiempo de mantenimiento en austenita- con la evolución de las segundas fases precipitadas usando el tamaño medio y la distribución de tamaños medidos para dichas fases en cada caso. La Figura 1 muestra un ejemplo de las determinaciones de tamaño mencionadas, luego del análisis de los datos experimentales utilizando la metodología de estimación de densidades a través de funciones núcleo.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. a) Densidad de probabilidad de tamaño medido para segundas fases precipitadas mediante el modelo de Kernel Density Estimation para cada muestra, b) micrografías SEM de las muestras M0 y M5.

Se discuten los resultados obtenidos y se formulan hipótesis para su explicación en términos de estabilidad termodinámica y cinética de nucleación-crecimiento-engrosamiento de una dispersión de partículas de segunda fase.

2. REFERENCIAS

[1] Masuyama, F., History of power plants and Progress in heat resistant steels. ISIJ International, 2001. 41(6): p. 612-625.

[2] Klueh, R.L., Harries, D.R., High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 2001.

[3] Murty, K.L., Charit, I., Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities. Journal of Nuclear Materials, 2008. 383 (1–2): p. 189-195.

[4] Abe, F., Effect of boron on creep deformation behavior and microstructure evolution in 9% Cr steel at 650°C.International Journal of Materials Research, 2008. 99(4): p. 387-394.

[5] Eggeler, G., Dlouhy, A., Boron segregation and creep in ultra-fine grained tempered martensite ferritic steels. Zeitschrift für Metallkunde, 2005. 96(7): p. 743-748.

[6] Marzocca, A.L., Soldera, F., Zalazar, M., Luppo, M.I., Estudio de la microestructura de un cordón de soldadura de un acero P91 mediante microscopía electrónica de transmisión. Matéria, 2018. 23(2): artículo e – 12016.

[7] Marzocca, A.L., Zalazar, M., Luppo, M.I., Identificación de los precipitados presentes en una soldadura de pasada simple de un acero 9Cr grado P92, Memorias del 6to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales - JIM 2017; INTI, San Martín, (2017) p. 104.

[8] Gladman, T., On the Theory of the Effect of Precipitate Particles on Grain Growth in Metals, Proceedings of the Royal Society of London Series A, 1966.; 294. p. 298-309.


CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y MICROESTRUCTURAL DE UN ACERO FERRÍTICO-BAINÍTICO DE USO AUTOMOTRIZ

Matías Ezequiel Ramírez^{(1)*}, Elena Brandaleze⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento Metalurgia, Centro DEYTEMA, Centro de Investigaciones y Transferencia de San Nicolás (CIT San Nicolás), CONICET-UTN UTN Facultad Regional San Nicolás, San Nicolás, Argentina.

*Correo Electrónico: maramirez@frsn.utn.edu.ar

1. RESUMEN

La tecnología desempeña un rol importante en el desarrollo de vehículos, ya que se integra a los sistemas que forman parte de estos: carrocería, cajas de cambio, tracción, iluminación, neumáticos, seguridad y uso de las TICs en las prestaciones de los vehículos. A tal fin, resulta necesario que el diseño integral pueda satisfacer una serie de aspectos relevantes asociados a [1]:

• La reducción de los niveles de contaminación ambiental, a partir de la disminución en la emisión de gases de efecto invernadero.

• La disponibilidad energética, ya que en la actual matriz de energía el 80% del consumo gira alrededor de los combustibles fósiles. Sin embargo, de acuerdo con los datos del sector automotriz, se comienzan a incorporar al mercado vehículos híbridos (motor térmico más motor eléctrico).

• El aumento en cuanto a la seguridad del automóvil, dado que impacta en la vida de los pasajeros frente a situaciones producidas por accidentes.

• La mejora en las condiciones de confort de los usuarios, acentuada a través del uso e incorporación de las TICs.

Desde el campo de la Metalurgia, uno de los puntos a los que se puede contribuir está asociado al estudio, diseño e innovación de la carrocería, con el propósito de mejorar la performance de la chapa automotriz. Se sabe que la disminución de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera se alcanza bajando el consumo de combustible, el cual se encuentra íntimamente relacionado con el peso del automóvil. Este último se puede reducir a partir de la disminución del espesor de la chapa metálica. Sin embargo, se debe asegurar al mismo tiempo la resistencia mecánica de la misma, para garantizar la seguridad de los pasajeros. Por esta razón, para lograr las propiedades mecánicas requeridas de la carrocería, se debe recurrir al diseño de materiales más livianos, tales como los aceros avanzados de alta resistencia o aceros AHSS [2,3], donde uno de los más empleados durante el ensamblado de las diferentes partes de la carrocería, son los aceros Ferríticos-Bainíticos. Estos materiales obtienen sus propiedades mecánicas luego de un adecuado control de las variables en el procesamiento termomecánico (laminación en caliente), principalmente las asociadas a las temperaturas de transformación de fases y a la velocidad de enfriamiento que tienen lugar en la mesa de enfriamiento, antes de la formación de las bobinas [4]. El propósito de este trabajo es la caracterización térmica y microestructural de un acero ferrítico bainítico (FB) de uso automotriz. En la Tabla 1, se presenta la composición química del acero seleccionado para el estudio.

Tabla 1: Composición química del acero DP-590 (% en peso).

%С	%Mn	%P	%S	%Si	%Cr	%Ni	%Al	%Nb	%Ti
0,12	1,25	<0,01	<0,01	0,12	0,02	0,03	0,06	0,05	0,009

La caracterización térmica se realiza mediante ensayos de dilatometría sobre diferentes muestras de acero FB. Los especímenes se someten a diferentes ciclos térmicos, que consisten en un calentamiento hasta 1150 °C, en atmósfera de aire, y luego se realizan enfriamientos considerando diferentes velocidades, comprendidas entre 0,03 y 100 °C/s. A partir de esta técnica es posible determinar las temperaturas de transformación de fases para cada condición contemplada, lo que impactará directamente sobre la distribución de fases, que resulta en variaciones de las propiedades mecánicas del acero.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. Evolución de la microdureza como función de la velocidad de enfriamiento.

El estudio microestructural se realiza mediante microscopía óptica, empleando un microscopio óptico OLYMPUS GX 51 (con analizador de imágenes Material Plus). Se identifican las fases presentes y la fracción volumétrica correspondiente en cada una de las muestras. Estos datos son complementados con un estudio de microdureza, empleando un microdurómetro LECO LMT 300, con el objetivo de evaluar la evolución de la resistencia mecánica de cada muestra considerada, para cada velocidad de enfriamiento en particular (Figura 1). Toda la información obtenida a partir del presente estudio es de gran utilidad para la industria siderúrgica, dado que permiten adecuar las variables de procesamiento termomecánico para lograr un producto con las propiedades requeridas por la industria automotriz.

2. REFERENCIAS

1. E. Sica, M. A. Scarlan, D. E. Rossini, J. Beinstein y D. E. Figueroa, El futuro del sector automotriz en el mundo (2025): Fuerzas impulsoras y tecnológicas clave para su desarrollo en el marco de políticas que promueven la calidad de vida y la conservación del medio ambiente y de los recursos naturales, Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2012.

2. N. Fonstein, Advanced high strength sheet steels, Springer, Switzerland, 2015.

3. M.Y. Demeri, Advanced High-Strength Steels: Science, Technology, and Application, ASM International, Ohio, 2013.

4. V. B. Ginzburg, Flat-rolled steel processes: Advanced technologies, CRC Press, USA, 2009.

EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TERMOMECÁNICOS EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y LA TEXTURA DE LOS ACEROS TWIP

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

María Florencia Sklate Boja^{(1, 2)*}, Ana Velia Druker^(1, 2)

⁽¹⁾ Facultad de Cs. Ex., Ingeniería y Agrimensura (UNR), Av Pellegrini 250, Rosario, Argentina ⁽²⁾ Instituto de Física Rosario (CONICET-UNR), Bv. 27 de Febrero 210 bis, Rosario, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): sklateboja@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

En este trabajo presentamos el desarrollo de un acero TWIP Fe-22Mn-0.6C-1.5Al laminado hasta una reducción del 50% y recocido a diferentes temperaturas con el objetivo de encontrar las condiciones del procesamiento termomecánico que optimicen sus propiedades mecánicas, esto es, la mejor combinación de límite elástico, deformación total y resistencia máxima. Para todas las condiciones, correlacionamos las propiedades mecánicas con la microestructura y la textura desarrollada. Mediante el ajuste de los difractogramas por el método Rietveld [1] realizado con el software MAUD [2], obtuvimos datos sobre la evolución de los defectos en el material y pudimos interpretar los mecanismos de deformación actuantes durante las diferentes etapas del procesamiento, y luego de la deformación plástica hasta rotura en ensayos de tracción.

Los casos que proporcionaron las mejores propiedades mecánicas fueron las chapas laminadas a temperatura ambiente y a 600°C seguido de recocidos a 750°C y 850°C, respectivamente, denominadas LF-750 y L6-850. En la Tabla 1 se muestran los valores obtenidos.

En ambos casos, el material presentó una estructura austenítica antes y después de la deformación, y el mecanismo principal de deformación fue el maclado más deslizamiento de dislocaciones [3]. Esto se corresponde con los valores de energía de falla de apilamiento de esta aleación, que se encuentran entre 18-45 mJ/m²[4]. No obstante, la cantidad de defectos y las texturas cristalográficas desarrolladas fueron diferentes. Para el caso laminado a temperatura ambiente, la textura fue la típica de laminación de materiales de baja SFE, tipo Brass y Goss [5], mientras que la chapa laminada a 600°C desarrolló una textura con componentes típicos de los materiales de media/alta SFE. En la figura 1 se grafica la probabilidad de fallas de apilamiento intrínsecas, extrínsecas y de maclas, calculadas con MAUD. Se puede observar que la cantidad de maclas presentes luego del laminado a temperatura ambiente fue sustancialmente mayor que luego del laminado a 600°C. En consecuencia, y a pesar de su textura favorable al maclado, la muestra LF-750 resultó con una menor disposición para maclar en el período de deformación plástica en el ensayo de tracción, reduciendo así su capacidad de endurecimiento.

Estos resultados muestran que, modificando la temperatura de laminado es posible modificar las texturas cristalográficas desarrolladas, e inhibir o fomentar la formación de maclas mecánicas en cada etapa del procesamiento. Como estas maclas son responsables de la reducción gradual del camino medio de las dislocaciones mientras el material se deforma, las características de los tratamientos termo-mecánicos influyen fuertemente en las propiedades mecánicas obtenidas.

Tabla 1: Propiedades mecánicas de las chapas procesadas en las condiciones indicadas.

	límite elástico (MPa)	resistencia máxima (MPa)	deformación total (%)
LF-750	346	1113	45
L6-850	284	1179	52



Figura 1. Probabilidad de fallas de apilamiento intrínsecas, extrínsecas y probabilidad de maclas, calculadas mediante el programa MAUD, para el acero TWIP laminado a 600° y 20°C, en distintas etapas de proceso. Los valores se expresan en cantidades de defecto probables cada 100 planos atómicos.

2. REFERENCIAS

1. H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/s0021889869006558.

2. L. Lutterotti, Maud: a Rietveld analysis program designed for the internet and experiment integration, Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. 56 (2000) s54–s54. doi:10.1107/s0108767300021954.

3. B.C. De Cooman, Y. Estrin, S.K. Kim, Twinning-induced plasticity (TWIP) steels, Acta Mater. 142 (2018) 283–362. doi:10.1016/j.actamat.2017.06.046.

 S. Allain, J.P. Chateau, O. Bouaziz, S. Migot, N. Guelton, Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys, Mater. Sci. Eng. A. 387–389 (2004) 158–162. doi:10.1016/j.msea.2004.01.059.
 L. Bracke, K. Verbeken, L.A.I. Kestens, Texture generation and implications in TWIP steels, Scr. Mater. 66 (2012) 1007– 1011. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.02.048.



MAR DEL PLATA Del 2 al 6 de mayo de 2022

Martín Javier Iofrida*, Gonzalo Matías Zbihlei, María Inés Luppo, Claudio Ariel Danón

Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): martiniofrida@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

La fabricación de componentes estructurales metálicos, como los recipientes a presión de reactores nucleares (RPR), presenta el desafío de lograr propiedades homogéneas a través de grandes espesores. Pequeñas variaciones en la composición química, la microestructura de partida o los parámetros de tratamiento térmico se reflejan en el comportamiento en transformación y la consiguiente evolución microestructural, por lo que resulta indispensable estudiar las particularidades de cada material y proceso de fabricación. El SA 508 Grado 3 Clase 1 es un acero estructural de baja aleación utilizado para RPR con un proceso de fabricación y composición química dados según el código ASME [1].

En el presente trabajo se realizaron ensayos de dilatometría con el objeto de estudiar la transformación isotérmica (TI) del acero SA 508 Gr.3 Cl.1 a distintas temperaturas, con las siguientes características: (i) calentamiento a 10 °C/s desde temperatura ambiente hasta 920 °C, (ii) mantenimiento durante 10 minutos, (iii) enfriamiento a velocidad de 100 °C/s hasta la temperatura de transformación, (iv) mantenimiento por 10.000 segundos a 420, 485, 550 y 700 °C y, por último, (v) enfriamiento hasta temperatura ambiente a una velocidad de 40 °C/s. Los ensayos se realizaron utilizando un dilatómetro Bähr DIL-805/A en muestras cilíndricas huecas de 10 mm de largo, 4 mm de diámetro externo y 3 mm de diámetro interno. Luego de los ensayos, se llevó a cabo un análisis de la microestructura en el plano medio longitudinal de cada probeta empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM). Las observaciones se realizaron utilizando la señal de electrones secundarios (SE) y por contraste por canalización de electrones (ECCI).

La Fig. 1a muestra, para la temperatura de transformación de 700 °C, una suave expansión en la curva dilatométrica a lo largo de todo el intervalo temporal seleccionado, hecho que sugiere que la transformación de la austenita (A) se encuentra aún en curso al final del mismo (curva verde). Por el contrario, en las Figs. 1a y 1b se observa, para las temperaturas de 420, 485 y 550 °C, una expansión significativa y temprana en la curva dilatométrica seguida de una posterior estabilización, lo que da cuenta de la transformación de una cierta fracción de austenita; la fracción transformada depende de la temperatura de mantenimiento. Se observa también un aumento en el tiempo necesario para la transformación de dicha fracción con el aumento de la temperatura de mantenimiento seleccionado la descomposición de la austenita no se completa en ningún caso durante la meseta isotérmica; las anomalías dilatométricas observadas en el enfriamiento final (expansión significativa o leve cambio de pendiente, Fig. 1c) dan cuenta de la descomposición durante el enfriamiento de la austenita no transformada en la meseta isotérmica.

En cuanto a las observaciones microscópicas, en las Figs. 1d y 1e se aprecia una mezcla de ferrita (F) nucleada y crecida durante el mantenimiento isotérmico junto con martensita (M) formada en

el enfriamiento final. Las Figs. 1f a 1i dan cuenta de estructuras bainíticas (B) mayoritarias, junto con martensita (Figs. 1f y 1g) y probables islas del constituyente martensita-austenita (M/A) (Figs. 1h y 1i); finalmente, las Figs. 1j y 1k sugieren una estructura casi completamente B, que presumiblemente incluya una pequeña fracción de martensita. La presencia de martensita para las temperaturas de mantenimiento de 420 y 485 °C viene sugerida por los cambios de pendiente observados en la última porción de la curva dilatométrica (Fig. 1.c).

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. Curvas dilatométricas y micrografías SEM correspondientes a los ensayos TI.

2. REFERENCIAS

1.ASME, "Boiler and Pressure Vessel Code", 2010. Sec. 2, Part. A, Gr. 2, p. 897-906.



DENSIDAD DE DISLOCACIONES EN TUBOS DE PRESIÓN DE Zr-2.5%Nb BAJO TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Mauricio Morán^{(1)*}, Miguel Ángel Vicente Álvarez⁽¹⁾, Pablo Vizcaíno⁽²⁾, Donald Brown⁽³⁾, Javier Santisteban⁽¹⁾

⁽¹⁾ Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (LAHN), CNEA, Argentina. ⁽²⁾ Departamento de Tecnología de Aleaciones de Circonio, Centro Atómico Ezeiza, CNEA, Buenos Aires, Argentina. ⁽³⁾ Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545, USA.

*Correo Electrónico (autor de contacto): mmoran@cnea.gob.ar

1. RESUMEN

El circonio y sus aleaciones son ampliamente utilizadas en la industria nuclear debido a su muy bajaabsorción de neutrones, sus buenas propiedades mecánicas y alta resistencia a la corrosión, bajo las temperaturas y presiones usuales de operación [1], [2]. En particular, los reactores tipo CANDU utilizan tubos de presión de la aleación Zr-2.5%Nb. El rendimiento y la vida útil de estos tubos depende de la microestructura, de la textura cristalográfica y de las tensiones residuales, las que a su vez son dependientes del proceso de fabricación [3], [4]. La etapa final del proceso de fabricación típico de los tubos de presión tipo CANDU de Zr-2.5%Nb consiste en: i) extrusión a 800 °C, seguido de enfriamiento en aire, ii) trefilado en frío en dos pasos que acumulan un ~ 30% de deformación plástica y, iii) autoclave a 400 °C por 24 horas. La Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) desarrolló un procedimiento ligeramente diferente en el cual se reemplaza el proceso de trefilado en frio por un proceso de laminado en frio. Si bien el trabajo en frio posee el efecto positivo de endurecer el material, puede también deteriorar la estabilidad de la microestructura, favorecer cambios macroscópicos en la forma del material inducidos por irradiación, entre otros efectos. Esto está relacionado con la densidad y distribución de las dislocaciones, por lo que estas son especificadas por el diseñador [1], [5].

Con el objeto de estudiar la evolución de la densidad de dislocaciones durante el proceso de fabricación, se determinó la densidad de dislocaciones en cupones extraídos de tubos de Zr-2.5%Nb por medio de difracción de rayos X de alta energía (HE-XRD, línea 1-ID del sincrotrón APS) y difracción de neutrones (TOF-ND en el instrumento SMARTS de Los Alamos Neutron Science Center). Las mediciones HE-XRD se realizaron off-situ, sobre cupones extraídos luego de los tres pasos fabriles mencionados previamente, mientras que los difractogramas TOF-ND se midieron in-situ para tres tratamientos térmicos de tubos laminados en frío. Los tratamientos térmicos se realizaron a 400, 425 y 450 °C durante 30, 16 y 13 horas, respectivamente. Los perfiles de temperatura aplicados se muestran en la Figura 1.a), la línea punteada negra indica aproximadamente el tiempo al que se llega a la temperatura objetivo (~ 3600 s).

Las densidades de dislocaciones fueron calculadas a partir del análisis de los anchos de múltiples picos de difracción de la fase α del Zr (HCP), utilizando el método de Warren-Averbach (WA) con la inclusión de los factores de contraste debido a las dislocaciones. Esto permite además calcular la población relativa de los distintos tipos de dislocaciones (<a>, <> y << + a>).

Las densidades de dislocaciones (ρ) determinadas por medio de las mediciones HE-XRD y TOF-ND se resumen en la Figura 1.b).



Figura 1. a) Perfiles de temperatura para los tratamientos térmicos a 400, 425 y 450 °C.
b) Densidad de dislocaciones en función del tiempo para los tratamientos térmicos a 400, 425 y
450 °C obtenidos por TOF- ND. Las densidades de dislocaciones obtenidas por HE-XRD se encuentran resaltadas por círculos rojos. Inserto muestra los datos entre 0 y 7500 s. Las líneas punteadas negras indican cuando se alcanza la temperatura de tratamiento térmico objetivo.

Se observa una fuerte disminución inicial de ρ desde ~ 10^{15} m⁻² a ~ $5x10^{14}$ m⁻² durante el calentamiento. Luego de llegar a la temperatura objetivo ρ continúa disminuyendo pero a menor velocidad. A largos tiempos, ρ alcanza un valor asintótico, el cual disminuye al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Este valor remanente (ρ r) asciende a ~ $1x10^{14}$ m⁻² para 400 °C pero se ubica debajo de $1x10^{14}$ m⁻² en el caso de 450 °C. Los valores iniciales de ρ están en concordancia con los valores típicos observados en aleaciones de Zr sometidos a procedimientos de trabajo en frío. Esto puede corroborarse al ver el valor de ρ obtenido para la muestra después de laminar (ii) es de $6,5x10^{14}$ m⁻². Por otro lado, la muestra sometida al tratamiento a 450 °C exhibe un valor de pr ($0,3x10^{14}$ m⁻²) similar al que posee el material luego de la etapa de extrusión en caliente (i), proceso que produce típicamente baja densidad de dislocaciones. Finalmente, el valor de pr obtenido a 400 °C incluso después de 30 horas, es de ~ $1x10^{14}$ m⁻², el cual es mayor al obtenido luego de 10 horas a 450 °C. Sin embargo, ρ presenta escasa variación por encima de los 60.000 s (~ 16,5 h).

En resumen, 50 % o más de la reducción en la densidad de dislocaciones se produce durante el calentamiento, es decir, dentro de la primera hora. Sin embargo, incrementar la temperatura del tratamiento térmico redunda en una menor densidad remanente de dislocaciones.

2. REFERENCIAS

[1] J. R. Santisteban, M. A. V. Álvarez, F. Malamud, P. Vizcaíno, and W. Kockelmann, "Characterization of Zr-based nuclear components by TOF neutron diffraction" Neutron News, vol. 25, no. 4, pp. 44–47, 2014.

[2] M. A. Vicente Alvarez, J. R. Santisteban, P. Vizcaíno, G. Ribárik, and T. Ungar "Quantification of dislocations densities in zirconium hydride by X-ray line profile analysis" Acta Mater., vol. 117, pp. 1–12, 2016.

[3] R. A. Holt, "In-reactor deformation of cold-worked Zr-2.5Nb pressure tubes" J. Nucl. Mater., vol. 372, no. 2–3, pp. 182–214, 2008.

[4] D. K. Rodgers et al., "In-reactor performance of pressure tubes in CANDU reactors" J. Nucl. Mater., vol. 383, no. 1–2, pp.22–27, 2008.

[5] M. Isaenkova and Y. Perlovich, "Distribution of Dislocation Density in Tubes from Zr-Based Alloys by X-Ray Data" Solid State Phenom., vol. 105, pp. 89–94, 2005.



ANALISIS DE LA FORMACION ATIPICA DE FASE CUBICA CENTRADA EN LAS CARAS EN ALEACIONES DE TITANIO COMERCIALMENTE PURO TRATADAS TERMICAMENTE

Mariela Melia^{(1)*}, Vanina Tartalini⁽²⁾, Martina Avalos⁽²⁾, Elena Brandaleze⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento Metalurgia, Centro DEYTEMA, Centro de Investigaciones y Transferencia de San Nicolás (CIT San Nicolás)- CONICET-UTN, UTN Facultad Regional San Nicolás, San Nicolás, Argentina. ⁽²⁾ Instituto de Física de Rosario (IFIR), CONICET, Rosario, Argentina

*mmelia@frsn.utn.edu.ar

1. RESUMEN

La selección de aleaciones de titanio comercialmente puro (CP) respecto de otros materiales, es muy atractiva en aplicaciones donde se requieren elevada resistencia a la corrosión y alta conformabilidad como se pretende en la construcción de equipos de procesamiento químico y petroquímico, así como también en la industria aeroespacial y otros usos donde sea imperativo disminuir el peso. Aunque el nivel de resistencia a la corrosión en estas aleaciones es adecuado, las mismas no son siempre aptas para aplicaciones donde la alta resistencia mecánica representa un requisito imprescindible [1]. Estas propiedades pueden controlarse a través de la composición química y los diferentes procesos termo-mecánicos capaces de modificar la microestructura del material. En particular, las aleaciones de titanio comercialmente puro grado 2, Ti CP, en condiciones normales de presión, presentan una fase alfa de estructura hexagonal compacta HCP por debajo de la temperatura de transformación y fase beta cúbica centrada en el cuerpo BCC a temperaturas superiores. Cuando los metales y aleaciones con estructura hexagonal compacta se deforman a temperatura ambiente, se activa el mecanismo de maclado debido al número insuficiente de sistemas de deslizamiento. En algunos estudios [2], se reporta además una transformación inusual de la fase hexagonal a una fase cúbica centrada en las caras. En este trabajo se reportan resultados obtenidos en la caracterización de la microestructura de Ti CP vinculados a la identificación de la fase FCC en muestras tratadas térmicamente a 500°C, 800°C, 900°C y1000°C, integrando diferentes técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido incluyendo EBSD, difracción de rayos X y análisis térmico diferencial DTA TG. El objetivo de este trabajo es establecer las condiciones de tratamiento térmico y deformación para las cuales se observa el desarrollo de esta fase FCC. La figura 1 muestra los mapas de Figuras de Polos Inversa (IPF) correspondientes a muestras tratadas a 500°, 800° y 900° donde son evidentes los granos correspondientes a la fase alfa y los pequeños granos de fase FCC que se desarrollan en el interior de los mismos. Los valores de Indice de Confianza (CI) en la calidad de la indexación de la fase alfa superan en todos los casos el valor de 0,5. Los resultados muestran que a 500° el porcentaje de fase alfa inducida en el material es del orden del 10%, a 800° es del orden del 30% en tanto que a 900° la proporción de fase FCC en la microestructura es del 40%. El tamaño de grano también se ve afectado por el tratamiento térmico, sin embargo sus variaciones no parecen correlacionar con los cambios medidos para la fase FCC. Estos resultados preliminares estarían indicando que, a mayor temperatura de tratamiento es posible inducir con mayor facilidad el desarrollo de esta fase FCC independientemente del tamaño de grano de la fase alfa. Los estudios de difracción de rayos X muestran que el desarrollo de fase FCC parece ser no homogénea hacia el interior de la muestra, lo que podría indicar que la fase requiere de deformación para ser inducida probablemente durante el proceso de pulido. Sin embargo el grado de desarrollo de la misma es diferente dependiendo del tratamiento térmico del material.





Figura 1. Mapas de Figuras de polos inversa de Ti CP tratadas a 500°, 800° y 900° mostrando claramente la presencia de fase FCC en diferentes porcentajes

2. REFERENCIAS

1. Veiga, C., Davim, J. P., & Loureiro, A. J. R. Properties and applications of titanium alloys: a brief review. Rev. Adv. Mater. Sci. 32(2): p. 133-148 (2012).

2. Wei, B., Ni, S., Liu, Y., & Song, M. Three dimensional crystallographic orientation relationships for hexagonal close packed structure to face centered cubic structure transformation in pure titanium. Scripta Materialia. 169: p. 46-51 (2019).



Mercedes Franco⁽¹⁾, Marcela Pichipil^{(1,2)*}

⁽¹⁾Univ. de Buenos Aires – Facultad de Ingeniería – Lab de Materiales, Dpto. de Ing. Mecánica – Cdad. Autónoma de Buenos Aires, Argentina
⁽²⁾Univ. de Buenos Aires – Consejo Nac. de Inv. Científicas y Técnicas (CONICET) - Instituto de Tecnologías y Ciencias de

⁽²⁾Univ. de Buenos Aires – Consejo Nac. de Inv. Científicas y Técnicas (CONICET) - Instituto de Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería "Hilario Fernández Long" (INTECIN) Grupo de Arqueometalurgía (GAM) – Fac. de Ingeniería, Cdad. Autónoma de Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): mmfranco@fi.uba.ar

1. RESUMEN

Los tratamientos térmicos de solubilización y envejecimiento, tanto natural como artificial, son ampliamente utilizados en aleaciones de base aluminio a fin de incrementar su resistencia mecánica y dureza debido a la precipitación de fases coherentes o semicoherentes que distorsionan la red cristalina del a-aluminio. En particular es bien conocida la evolución de la dureza en aleaciones de Al-Cu, en la que inicialmente se forman las denominadas Zonas de Guinier-Preston (GP) seguidas por las fases q" y q', cuyas composiciones y dimensiones van variando y por ende modificando las propiedades mecánicas de la aleación. Este modelo, utilizado para explicar el endurecimiento de las aleaciones muestra que el mayor endurecimiento sucede antes de la formación del precipitado θ ', lo que indicaría que el efecto de reforzamiento proviene de la interacción de las dislocaciones con las zonas GP o con los precipitados θ ".

Sin embargo, no siempre durante el endurecimiento por precipitación sólida aparecen las zonas GP y/o las fases intermedias, esto suele ocurrir solo cuando la diferencia entre el tamaño de los átomos de soluto y solvente es menor que 12% y la estructura cristalina del soluto es relativamente simple [1]. Si bien esta última condición no se cumple en el caso del sistema Al-Si se han encontrado evidencias de la aparición de pre-precipitados coherentes con la matriz para aleaciones de Al-1,2%Si luego del tratamiento térmico de solubilizado y de precipitados semicoherentes para breves tiempos de envejecido, aunque no queda claro si estos precipitados conllevan a un aumento en la dureza y la mayor parte de la evidencia muestra que el Si precipita como fase estable [2].

Los tratamientos térmicos de solución y endurecimiento por envejecido descripto anteriormente han sido ampliamente empleados en aleaciones de aluminio desde su descubrimiento por Wilm en 1906. Los efectos del solubilizado en aleaciones hipereutécticas de Al-Si se resumen en tres etapas [3]: "Solubilización y fraccionamiento del Si eutéctico"; "Engrosamiento y disminución del número de partículas" y finalmente "Esferoidización del Si eutéctico". La evolución esperada de las propiedades mecánicas en aleaciones de aluminio convencionales es una disminución de la dureza con el solubilizado y luego un aumento de la dureza asociado a la precipitación de fases metaestables finamente distribuidas. Sin embargo, se ha encontrado que tanto el método de solidificación y conformado de las aleaciones de partida modifican la microestructura de las misma e influye en el efecto de los tratamientos térmicos sobre las propiedades mecánicas. Las estructuras más refinadas sufren menor ablandamiento por el solubilizado y alcanzan mayores valores de resistencia con el envejecido.

En este trabajo se estudiaron la aleación eutéctica AA-4032, obtenida por colada convencional, y dos aleaciones hipereutécticas, con 24%m y 38%m de Si con fracciones de Fe, Ni, Cu y Mg obtenidas por Melt Spinning y posterior compactación por Extrusión en Caliente. Todos los



materiales serán analizados en el estado de recepción y bajo la influencia de los tratamientos térmicos de Solubilización, Temple y Envejecido. La caracterización microestructural de las aleaciones antes y después de los tratamientos térmicos se realizó mediante Difracción por rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de energía dispersiva en rayos X (EDS). Se discuten el efecto de los tratamientos térmicos sobre la estructura de aleaciones hipereutecticas solidificadas rápidamente, la influencia del contenido de Si y su distribución en la microestructura. Así también se analiza comportamiento mecánico de las aleaciones mediante medidas de dureza Vickers en cada una de las etapas del tratamiento.

2. REFERENCIAS

1. Verhoven J., Fundamentos de la metalurgia física. Limusa (1987) 400-407.

2. Nakagawa K., Kanadani T. et al. Microsructural changes at the initial stage of precipitation in aluminum-silicon alloy. Materials transactions Vol. 46 N°4 (2005) 779-783.

3. Calvo F.A., Criado A.J. et al. Influencia de los tratamientos térmicos de esferoidización sobre la dureza de las aleaciones Al-Si. Revista Metalúrgica, Vol. 21, N°6 (1985) 2085.



CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ALEACIONES HIPEREUTECTICAS OBTENIDAS POR MELT SPINNING

Mercedes Franco⁽¹⁾, Marcela Pichipil^{(1, 2)*}

⁽¹⁾ Univ. de Buenos Aires – Facultad de Ingeniería – Lab de Materiales, Dpto. de Ing. Mecánica – Cdad. Autónoma de Buenos Aires, Argentina

⁽²⁾ Univ. de Buenos Aires – Consejo Nac. de Inv. Científicas y Técnicas (CONICET) - Instituto de Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería "Hilario Fernández Long" (INTECIN) Grupo de Arqueometalurgía (GAM) – Fac. de Ingeniería, Cdad. Autónoma de Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico (Mercedes Franco): mmfranco@fi.uba.ar

1. RESUMEN

Las aleaciones Al-Si convencionales, serie 4xxx para conformado y las series 300 y 400 para colada, son ampliamente empleadas en la industria. En particular la aleación AA-4032, eutéctica con 12%Si, se aplicaen componentes que trabajan a elevada temperatura. Por ej., en pistones de motores de combustión interna, ya sean colados o forjados, dado que la composición eutéctica le provee fluidez y baja fisuración encaliente.

En general, se obtiene una mejora de la resistencia mecánica en las aleaciones de Al-Si mediante el agregado de elementos de aleación en baja proporción, tales como el Cu y el Ni, que permiten realizar tratamientos térmicos de endurecimiento por envejecimiento [1]. No obstante, cuando la aleación trabaja a elevada temperatura sufre una disminución de la resistencia mecánica respecto de la obtenida por el tratamiento de envejecimiento. Una forma de obtener mayor resistencia mecánica aún a alta temperatura es mediante el aumento de la fracción de Si que no se disuelven con la temperatura ni cambian su interacción con la matriz de Al. Esto significa emplear aleaciones de Al-Si hipereutécticas, en las que la fase primaria es el Si. Sin embargo, estas aleaciones al ser obtenidas por técnicas de colada convencional el silicio primario crece libre en el líquido en forma de placas largas que generan fragilidad [2] actuando en detrimento de las propiedades mecánicas de la aleación. Una alternativa de elaboración a fin de evitar la formación de las placas es mediante técnicas de Solidificación Rápida (SR), tales como Melt Spinning, Free-Fall Gas Atomization, Centrifugal Spray Deposition, etc., las cuales permiten entre otras cosas promover el refinamiento de la estructura, la extensión del campo de solubilidad y la homogeneidad química del producto obtenido [3].

El proceso de Melt-Spinning ha sido el principal responsable del progreso acelerado de la tecnología de solidificación rápida desde los años 70. En este proceso un chorro de aleación líquida se eyecta a través de una boquilla, sobre un substrato sólido (rueda) que gira a alta velocidad. El líquido se adhiere contra la superficie del cilindro formando una cinta sólida, que se despega al solidificar debido a las tensiones de contracción y la fuerza de inercia. Las velocidades de solidificación alcanzadas en este proceso son de aproximadamente de 106 Ks⁻¹ y el producto obtenido consiste en cintas de pequeño espesor y de ancho variable, motivo por el cual el material así obtenido es compactado a fin de formar barras o perfiles que luego serán conformados para su posterior uso. En la Figura 1 se presenta en forma comparativa las micrografías de una aleación hipereutectica obtenida por colada convencional, donde #1 y #2 se corresponden con el Si primario y fases intermetalicas ubicadas entre #3 dendritas de aluminio; y otra obtenida por Melt Spinning y compactación, en las que se observa el refinamiento de la estructura logrado





En este trabajo se estudiaron dos aleaciones hipereutécticas, con 24%m y 38%m de Si y fracciones de Fe, Ni, Cu y Mg, en comparación con la aleación eutéctica AA-4032, obtenidas por Melt Spinning y posterior compactación por Extrusión en Caliente. La caracterización de la microestructura se realizó mediante Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido. Se discuten el efecto de la solidificación rápida sobre la estructura de aleaciones hipereutecticas, la influencia del contenido de Si y su distribución en la microestructura. Adicionalmente se analiza comportamiento mecánico de las aleaciones mediante medidas de dureza Vickers.

2. REFERENCIAS

1. Polmear I. J. and Couper M.J. Design and development of an experimental wrought aluminum alloy for use at elevated temperatures. Metallurgical transactions A 19A (1988) 1027.

2. ASM handbook Vol.2: Nonferrous alloys and especial purpose materials (1990). ASM handbook committee 165-177.

3. Groza J.R., Shackelford J.F. et al. Materials Processing Handbook, CRC Press (2007), Florida, USA.

4. Kasprzak W., Kurita H., Birsan G., Shalchi B., Hardness control of Al–Si HPDC casting alloy via microstructure refinement and tempering parameters. Materials and Design 103 (2016) 365–376

5. Perdiguero L. Propiedades mecánicas a elevada temperatura de aleaciones hipereutecticas de Al-Si. Tesis de grado Ingeniería Mecánica, Fac. de Ingeniería, Univ. de Buenos Aires. 2010.



Micaela Mosquera Panizo^{(1,2)*}, Fran Bubani^(2,3,4), Eugenia Zelaya^(2,3), Rosana Gastien⁽¹⁾

⁽¹⁾Departamento de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF, UNIDEF, Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina ⁽²⁾CONICET, CABA,Argentina

⁽³⁾Div. Física de Metales – CNEA, Centro Atómico Bariloche, Bariloche, Argentina. ⁽⁴⁾Instituto Balseiro – UNCuyo - CNEA, Centro Atómico Bariloche, Bariloche, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): micaela.mpanizo@gmail.com

1. RESUMEN

Las aleaciones de CuAlNi pertenecen a la categoría de materiales inteligentes a causa de las peculiares propiedades que presentan como la memoria de forma y el efecto pseudoelástico. Esto se debe a que en ellas es posible inducir una transformación de fase con cierto grado de reversibilidad denominada transformación martensítica (TM) entre una fase madre β y una fase martensítica, que puede ser de diferentes tipos: β' (18R), γ' (2H) o α' (6R). A causa de la baja difusión que presentan, estas aleaciones son candidatas a utilizarse como sensores/actuadores a temperaturas superiores a ambiente. Por ello es fundamental entender el comportamiento de las mismas cuando son envejecidas a temperaturas intermedias.

Las aleaciones trabajadas se encuentran en fase β (bcc) a altas temperaturas, la cual puede ser obtenida en equilibrio termodinámico metaestable a temperatura ambiente mediante un enfriamiento rápido. Durante este proceso, denominado templado, la aleación sufre dos ordenamientos sucesivos: a primeros vecinos seguido de un ordenamiento parcial a segundos vecinos. Cuando la fase β es enfriada por debajo de una temperatura crítica, se produce la transformación a la fase martensítica, pudiendo volver a obtener la fase β mediante un calentamiento. Por otro lado, al realizar ensayos de tracción a temperatura constante, también es posible inducir esta TM. La misma comienza a partir de una tensión aplicada denominada tensión crítica, cuyo valor tiene una relación lineal creciente con la temperatura a la que se realiza el ensayo. Las curvas de tensión crítica vs temperatura se conocen como diagramas o rectas de Clausius Clapeyron (CC). Para aleaciones vírgenes monocristalinas con composición química Cu14.3Al4.1Ni (%peso), el tipo de martensita inducida por aplicación de carga es β '.[1]

Cuando las aleaciones son sometidas a tratamientos térmicos a 200°C la tensión de transformación disminuye generando un corrimiento hacia la derecha del diagrama CC de la muestra virgen (Figura1 (a)).

Esto puede deberse a dos fenómenos: precipitación de la fase γ y/o culminación del ordenamiento a segundos vecinos[2,3,4] (Figura1 (b)). En dicha figura puede observarse placas martensíticas y 2 precipitados γ . A causa de los corrimientos en las rectas de transformación es posible inducir otros tipos de martensita: $\gamma'(2H)$ y/o $\alpha'(6R)$ que se evidencian a partir de un cambio en la morfología de los ciclos pseudoelásticos. Estos resultados se confirman a partir de la indexación de los patrones de difracción en eje [001] obtenidos en un microscopio electrónico de transmisión y consistentes con la presencia de las fases 2H y 6R.



Figura 1. (a) Rectas tensión de transformación vs temperatura de ensayo para la muestra virgen y con 1h de envejecimiento. (b) Imagen de campo claro en eje cercano al 001. Se aprecian placas de martensitas y precipitados y.

2. REFERENCIAS

1. Otsuka K., Wayman, C.M. Shape Memory Materials, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1998.

- Gastien R., Corbellani C.E., Araujo V.E.A., Zelaya E., Beiroa J.I., Sade M., Lovey F.C., Mat Char 84 (2013), 240.
 Araujo V.E.A., Gastien R., Zelaya E., Beiroa J.I., Corro I., Sade M., Lovey F.C., J Alloys Compd 641 (2015), 155.
- 4. M. Mosquera Panizo, F. De Castro Bubani, A. Condo, R. Gastien. Shape Memory and Superelasticity Vol 7 (2021) 414.

CARACTERIZACIÓN Y EVOLUCIÓN DE FASES MEDIANTE TEM Y DRX CON LUZ SINCROTRÓN EN SOLDADURAS TLPB IN718/AI/IN718

C

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

(

Mariana Poliserpi^{(1)*.} Pere Barriobero-Vila⁽²⁾, Guillermo Requena ⁽²⁾⁽³⁾, Laura Noel García⁽⁴⁾, Alfredo Tolley⁽⁵⁾, Cecilia Poletti⁽⁶⁾⁽⁷⁾, Tomáš Vojtek ⁽⁸⁾, Adam Weiser ⁽⁸⁾, Norbert Schell⁽⁹⁾,Andreas Stark⁽⁹⁾, Roberto Boeri⁽¹⁰⁾, Silvana Sommadossi⁽¹⁾

⁽¹⁾Materials Characterization, IITCI CONICET-UNCo, Neuquén, Argentina.
 ⁽²⁾Institute of Materials Research, German Aerospace Center (DLR), Cologne, Germany.
 ⁽³⁾RWTH Aachen University, Metallic Structures and Materials Systems for Aerospace Engineering, Aachen, Germany.
 ⁽⁴⁾Applied Mechanics Institute, National University of San Juan, San Juan, Argentina.
 ⁽⁵⁾CAB, National Atomic Energy Commission, S.C. de Bariloche, Argentina.
 ⁽⁶⁾Institute of Materials Science, Joining and Forming, TU-Graz, Kopernikusgasse 24/I, 8010 Graz, Austria.
 ⁽⁷⁾Christian Doppler Laboratory for Design of High-Performance Alloys by Thermomechanical Processing, Graz, Austria.
 ⁽⁸⁾Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno, Czech Republic.
 ⁽⁹⁾Institute of Materials Research, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Geesthacht, Germany.
 ⁽¹⁰⁾Metallurgy Division, INTEMA CONICET-UNMdP, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico:poliserpi@gmail.com, ssommadossi@gmail.com

1. RESUMEN

A lo largo de las últimas décadas se desarrollaron nuevos métodos de unión con el fin de mejorar la soldadura de las aleaciones destinadas al uso a elevada temperatura. En particular, el método de unión por fase líquida transitoria (TLPB, del inglés Transient Liquid Phase Bonding) surgió como una solución ante los inconvenientes encontrados en la soldadura por fusión de las superaleaciones base Ni [1]. El principio físico de la metodología TLPB se basa en la interacción, bajo condiciones isotérmicas, de un sustrato y un metal de aporte en estado líquido cuyo punto de fusión es menor que el del metal base. La unión mediante este método consta de tres etapas principales: disolución del metal base, solidificación y homogeneización. De esta forma, el proceso de solidificación ocurre a temperatura constante [2]. Dependiendo de las aleaciones involucradas en la unión y sus características difusivas, la obtención de una unión homogénea puede demandar un tiempo prolongado [3]. Sin embargo, la detención del proceso luego de la etapa de solidificación y antes de alcanzar la homogeneización completa, puede favorecer a la formación de fases que poseen un punto de fusión notablemente mayor que el del metal base como intermetálicos del sistema Al-Ni. En este trabajo, el método TLPB fue aplicado a 1000°C, utilizando una superaleación IN718 como metal base y láminas de Al como metal de aporte. La microestructura obtenida en la zona de unión mostró un arreglo simétrico de las fases en forma de capas paralelas a las superficies originales del metal base (Figura 1). Las fases formadas en la zona de unión fueron identificadas mediante microscopía electrónica de transmisión y su evolución in-situ mediante difracción de rayos X de energía alta con una fuente de luz sincrotrón. Los resultados de la identificación de fases mostraron la presencia de la fase intermetálica AlNi, la fase sigma y la fase Laves, entre otras. El seguimiento mediante DRX evidenció que la fase AlNi modifica su parámetro de red a temperatura constante, probablemente como consecuencia de su cambio de composición. El comportamiento mecánico fue evaluado de forma preliminar con ensayos de flexión en tres puntos. Éstos mostraron que las capas formadas no sufren delaminación severa en las intercaras cuando son sometidas a este tipo de esfuerzos a temperatura ambiente (Figura 2). La investigación presentada provee evidencia experimental para la obtención de fases resistentes a temperaturas elevadas mediante el método TLPB y su potencial aplicación en la fabricación de coatings.



Figura 1. Evolución de las fases formadas a 1000°C en la zona de unión en la soldadura IN718/Al/IN718 fabricada mediante TLPB.



Figura 2. Daño en las capas luego del ensayo de flexión en tres puntos.

2. REFERENCIAS

1.Duvall, D. S., Owczarski, W. A., & Paulonis, D. F. TLP bonding: a new method for joining heat resistant alloys. Weld. J.(NY), 1974. 53(4), 203-214.

2. Tuah-Poku, I., Dollar, M., & Massalski, T. B. A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint. Metallurgical Transactions A, 1988. 19(3), 675-686.

3. Gale, W. F., & Butts, D. A. Transient liquid phase bonding. Science and technology of welding and joining, 9(4), 2004. 283-300.



(

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Nicolás Tenaglia^{(1)*}, Alejandro Basso⁽¹⁾, Roberto Boeri⁽¹⁾, Juan Massone⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): ntenaglia@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los aceros bainíticos libres de carburos (ABLC) son aceros de alto silicio tratados térmicamente, generalmente mediante ciclos isotérmicos entre 220-400°C. Durante la transformación bainítica, la precipitación de carburos está inhibida por el alto contenido de silicio del acero, lo que resulta en microestructuras compuestas por ferrita bainítica (con morfología de placas) y austenita retenida (como bloques y films). Este tipo de aceros ha ganado mucho interés en las últimas dos décadas debido a su bajo costo comparativo y la excelente combinación de propiedades mecánicas (resistencia, ductilidad, tenacidad e incluso resistencia al desgaste) que pueden desarrollar [1,2].

El avance de la transformación bainítica libre de carburos, las microestructuras resultantes y, por lo tanto, las propiedades mecánicas de los ABLC están fuertemente influenciadas por la temperatura y tiempo de tratamiento isotérmico y por la composición química del acero.

Casi la totalidad de los estudios realizados a nivel mundial sobre ABLC utilizan como material de partida aceros conformados en caliente, ya sea laminados o forjados. Estos procesos rompen la estructura de solidificación en los aceros y generan una composición química prácticamente homogénea en todo el volumen de las piezas. No obstante, las propiedades mecánicas reportadas para ABLC conformados hacen que estas microestructuras sean excelentes candidatas para la fabricación de piezas coladas para, por ejemplo, la industria minera, petrolera, agrícola y automotriz.

El proceso de fusión y colada en moldes permite producir piezas de geometrías complejas, evitando mecanizados excesivos y otros procesos de ensamble, como la soldadura, que afecta las microestructuras y propiedades de las piezas. Sin embargo, las piezas coladas tienen ciertos defectos, entre los cuales se destaca la microsegregación causada durante la solidificación de las aleaciones, que involucra una distribución heterogénea de aleantes que podría afectar las transformaciones de fase y las propiedades mecánicas resultantes del tratamiento. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es determinar la influencia de la microsegregación en la transformación bainítica y la microestructura resultante de un acero colado de alto silicio.

Para este estudio se utilizó un acero colado con composición química: 0.7%C-2.1%Si-0.6%Mn-0.5%Cr (% en peso), el cual fue colado en moldes de arena ligados con resina con forma de bloque U (norma ASTM A703). En primer lugar, a partir de los bloques, se mecanizaron y pulieron a espejo muestras de 12x12x12

mm. Luego, se identificaron las primeras y últimas zonas en solidificar mediante la aplicación del reactivo Motz, que colorea la superficie metálica en función, principalmente, del contenido local de Si. Posteriormente, se utilizó un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss Sigma equipado con un detector EDS, para determinar la composición química a escala microscópica y, de esta manera, determinar la microsegregación presente en el acero.

Luego, el acero se austenizó y austemperó a 300°C durante 6 horas para obtener una microestructura bainítica libre de carburos, la cual fue caracterizada mediante difracción de rayos



Los resultados más importantes de este trabajo se resumen en la Fig. 1. La misma muestra las zonas más representativas analizadas por EDS y EBSD. La imagen de la izquierda indica que zonas de bajo contenido de aleantes (primeras zonas en solidificar) presentan una menor proporción de austenita retenida y dominios de menor tamaño, mientras que las últimas zonas en solidificar presentan un mayor contenido de aleantes, una mayor cantidad de austenita retenida y bloques de esta fase de mayor tamaño. Es importante destacar que la proporción de austenita promedio de la muestra (medida por DRX) es de 27.5%, sin embargo, esta fase se distribuye heterogéneamente debido a la microsegregación.



Fig. 1: mapa de fases obtenido por EBSD de una zona de baja (izq.) y alta aleación (der.).

Otra característica importante observada en este trabajo es que las placas de ferrita bainítica en las zonas más aleadas son de menor espesor. En efecto, mediante el análisis de metalografías a 20.000x se ha medido un espesor de placas de 65 nm para las zonas más aleadas, y de 70 nm para las zonas menos aleadas. Estas características pueden ser explicadas mediante el mecanismo de transformación bainítica propuesto por Bhadeshia y Caballero, en el cual la máxima cantidad de bainita que puede formar depende de la composición química y temperatura de transformación [2]. Por último, cabe mencionar que las características microestructurales observadas en un ABLC colado podrían tener una fuerte repercusión sobre las propiedades mecánicas, tales como resistencia, ductilidad y tenacidad, pues estas propiedades dependen de la cantidad relativa de fases, de su tamaño y, en el caso de la austenita, de su contenido de carbono, que en parte define su estabilidad mecánica, es decir, su resistencia a transformar a martensita durante la aplicación de una tensión [3]. Como trabajo futuro, se plantea relacionar la heterogeneidad microestructural con la distribución de tensiones a escala microscópica cuando se aplican cargan externas.

2. REFERENCIAS

1.De Moor E, Speer JG. Chapter 10: bainitic and quenching and partitioning steels. In: Rana R, Singh SB, editors. Automotive steels. Cambridge: Woodhead Publishing; 2017. p. 289–336.

2. Caballero FG. Chapter 12: carbide-free bainite in steels. In: Pereloma E, Edmonds DV, editors. Phase transformations in steels. Cambridge: Woodhead Publishing; 2012. p. 436–467.

3. Garcia-Mateo C, Caballero FG. Understanding the mechanical properties of nanostructured bainite. In: Aliofkhazraei M, editor. Handbook of mechanical nanostructuring. Weinheim: Wiley-VCH; 2015. p. 35–65.



PRECIPITACIÓN DURANTE EL CALENTAMIENTO DE LA SSS DE UNA ALEACIÓN Al-Zn-Mg-Cu. ESTUDIO CALORIMÉTRICO

Sebastián Jodra^{(1)*}, Ricardo Romero⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Tandil, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): sjodra@ifimat.exa.unicen.edu.ar

1. RESUMEN

Las aleaciones termoenvejecibles base aluminio, y en especial las de la serie 7xxx (Al-Zn-Mg-Cu), se caracterizan por alcanzar muy buenas prestaciones mecánicas, que combinadas con su baja densidad las vuelven de gran utilidad para la industria aeroespacial y aeronáutica empleándose principalmente como materiales estructurales. Frente al notable interés tecnológico que sobre ellas recae y al no haberse logrado aún una comprensión detallada de los procesos que conducen a modificar sus propiedades, las mismas permanecen bajo estudio desde hace décadas [1,2]. La precipitación a partir de la solución sólida sobresaturada (SSS) es la responsable del termoendurecimiento, por lo que existe gran interés en el estudio de las diferentes fases que pueden evolucionar durante los tratamientos de envejecimiento. Cuando una aleación Al-Zn-Mg es sometida a calentamiento continuo la secuencia de precipitación puede sintetizarse como [3,4]: SSS \rightarrow Zonas Guinier-Preston (GP) \rightarrow h \rightarrow T. Las zonas GP son nanométricas y coherentes con la fase matriz (FCC); la fase η , de composición no bien definida con relación atómica Zn:Mg~1.3, hexagonal y semicoherente con la matriz; la fase hexagonal incoherente, η , (MgZn2), de equilibrio hasta los ~300oC; la fase T, Mg₃₂(Zn,Al)₄₉, cúbica compleja, de equilibrio a ~250°C. Ver Figura 1.

Se presenta un análisis de los termogramas obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) durante calentamientos desde el estado SSS (1,5h a 480°C y templado en agua) de una de las aleaciones comerciales 7xxx más representativas de la serie, AW 7075(Al-2.5%Mg-5.8%Zn-1.6%Cu (%peso) provista por Alcoa Europe). Utilizando el método de Kissinger [5] se obtuvieron las energías de activación para la formación de las distintas fases distinguibles en los termogramas obtenidos a distintas velocidades de calentamiento(Φ). A su vez se analizó el calor involucrado durante la secuencia de precipitación, el cual representa una medida de los cambios de entalpía del material que acompañan a la secuencia de precipitación. Para la utilización del método de Kissinger se consideró que la velocidad de reacción máxima (máximo de los picos de la Figura 1) se produce siempre para la misma fracción transformada (α) y que allí, a la T_{pico} no existe superposición de eventos térmicos, lo cual es justificado dado que los termogramas obtenidos para las distintas Φ muestran una secuencia de picos entre los cuales no se percibe disolución alguna [3]. Estas consideraciones son centrales para la aplicabilidad del método que en síntesis predice para reacciones termalmente activadas una relación lineal $\ln(\Phi/T_{pico}^{2})$ vs $1/T_{pico}$ de cuya pendiente(-Ea/R) puede obtenerse la energía de activación de la reacción (Ea), que en este caso corresponden a reacciones de formación de fases metaestables y de equilibrio. En la Figura 1, se presenta el termograma obtenido para una muestra inicialmente en estado SSS durante un calentamiento a 10°C/min. Se observa un primer pico exotérmico (A) entre 50-140°C correspondiente a la formación de zonas GPII; un segundo agrupamiento de eventos exotérmicos se sucede entre 155-325°C, el primer pico del triplete (B) corresponde a la formación de η (Tpico≈207°C), el segundo pico (C) corresponde a la formación de η (Tpico≈233°C) y el tercer pico (D) se asocia a la formación de la fase T (T_{pico}»282°C) de equilibrio; entre 335°C y 450°C se presenta un evento endotérmico (E) correspondiente a la disolución de los precipitados de



equilibrio, alcanzándose el estado de SSS por encima de los 450°C. Esta descripción del termograma es la comúnmente aceptada [3,4].

Bajo estas condiciones experimentales no se observa presencia de zonas GPI. [6].



Figura 1. Termograma de Al 7075 en estado inicial SSS. $\Phi = 10^{\circ}$ C/min.

A partir de termogramas a distintas Φ , 2, 5, 10 y 20°C/min para el pico A y Φ 2, 5 y 10 aC/min para los picos B,C D y E), se obtuvo: $E_{a}(GPII) = 62 \pm 2 \text{ kJ/mol}; E_{a}(\eta) = 65 \pm 1 \text{ kJ/mol}; E_{a}(\eta) = 145 \pm 10$ kJ/mol; Ea(T)=140 \pm 10 kJ/mol, resultando el coeficiente de correlación lineal R² >0.99. A partir de las mismas experiencias se obtuvo el cambio de entalpía de las transformaciones de fase. Los resultados fueron: $\Delta H(A) = -7,4 \pm 0,3$ J/g; $\Delta H(B,C,D) = -18,1\pm0,4$ J/g; $\Delta H(E) = 7,9\pm2$ J/g. La desviación obtenida en estos valores indica que las Φ utilizadas no fueron (para ninguno de los termogramas analizados) un limitante para que se completase la precipitación. Es de señalar que el material evoluciona desde el estado SSS disminuyendo gradualmente ΔH lo que tiende a la estabilización del mismo, inicialmente fuera de equilibrio, sobresaturado en solutos y con exceso de vacancias retenidas por el templado. La secuencia de eventos térmicos analizados durante el calentamiento no muestran indicios de disoluciones concurrentes con los picos exotérmicos A-D. Por lo que, en acuerdo con estudios recientes de la evolución de precipitados mediante microscopia (STEM) en una aleación 7075 [7], puede interpretarse que las diferentes fases actúan en general como precursoras de las siguientes durante la descomposición de la SSS. Las E_a obtenidas, indican que tanto la formación de GPII como su posterior evolución en n está gobernado principalmente por la migración de complejos soluto- vacancia (Emv Al, ~60kJ/mol [8]). Las Ea para las fases η y T, indican un proceso de migración atómica normal. Sobre la secuencia de precipitación estudiada existe central interés en la formación de la fase n por ser la fase precipitada mayoritaria en estados de "peak aged". Se propone que la misma evoluciona directamente a partir de las zonas GPII estando la formación de ambas fases fuertemente vinculadas a la presencia de vacancias. Las Ea halladas brindan información que promueve una mejor comprensión de las transformaciones bajo estudio. Se espera poder profundizar el análisis de esta compleja secuencia de precipitación a partir de mediciones DSC sobre el material con distintos pre-envejecimientos.

2. REFERENCIAS

1.De Moor E, Speer JG. Chapter 10: bainitic and quenching and partitioning steels. In: Rana R, Singh SB, editors.

Automotive steels. Cambridge: Woodhead Publishing; 2017. p. 289-336.

2. Caballero FG. Chapter 12: carbide-free bainite in steels. In: Pereloma E, Edmonds DV, editors. Phase transformations in steels. Cambridge: Woodhead Publishing; 2012. p. 436–467.

3. Garcia-Mateo C, Caballero FG. Understanding the mechanical properties of nanostructured bainite. In: Aliofkhazraei M, editor. Handbook of mechanical nanostructuring. Weinheim: Wiley-VCH; 2015. p. 35–65.



SOLUBILIDAD DE HIDRÓGENO Y SU RELACIÓN CON LA DISTRIBUCIÓN DE DISLOCACIONES EN LA ALEACIÓN Zr-2,5Nb

S. Muller^{(1, 2)*}, M.E. De Las Heras⁽¹⁾, M.I. Luppo⁽¹⁾, J.I. Mieza^(1, 2), G. Domizzi^(1, 2)

⁽¹⁾Hidrógeno en Materiales, Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA San Martín, Buenos Aires, Argentina
⁽²⁾ Instituto Sabato, UNSAM - CNEA, Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA San Martín, Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico: muller@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

La precipitación de hidruros representa uno de los fenómenos que degradan y afectan la vida útil de las aleaciones de circonio de la industria nuclear. Un aspecto importante dentro de esta problemática es poder comprender cuáles son los factores que controlan la precipitación de los hidruros durante ciclos térmicos [1-3], y la posible relación entre dichos factores y los sitios cristalinos en donde se forma la fase hidruro [2,4]. Para los tubos de presión de Zr-2,5Nb de centrales CANDU, se ha mostrado [1] que los hidruros presentan una tendencia a formarse en ciertos granos específicos de la matriz metálica, lo cual se interrelaciona a su vez con una redistribución de hidrógeno que ocurre durante los ciclos de enfriamiento. En este trabajo se llevó a cabo un análisis experimental, en la aleación Zr-2,5Nb, con el fin de estudiar la relación entre la redistribución de hidrógeno mencionada previamente y la velocidad de enfriamiento, parámetro que afecta los tiempos de difusión del hidrógeno implicados en la redistribución. Para ello, se generaron dos condiciones distintas de precipitación modificando la velocidad de enfriamiento: por un lado se prepararon muestras hidruradas de Zr-2,5Nb con un tratamiento de enfriamiento en horno y, por el otro lado, muestras hidruradas con un tratamiento de temple en agua. Las muestras enfriadas en horno y las templadas fueron analizadas mediante microscopía (óptica y electrónica), difracción de rayos-X (DRX) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los experimentos de DRX y de DSC involucraron la aplicación de ciclos térmicos sobre las muestras, de forma de estudiar el material durante los procesos de disolución (calentamiento) y precipitación (enfriamiento) de los hidruros. Las observaciones de microscopía mostraron que la distribución espacial de los hidruros en el material templado es significativamente más homogénea que en el material enfriado en horno. Esto fue a su vez consistente con lo observado mediante DRX, donde se detectó la presencia de d-hidruros (fase f.c.t.) en la condición templada junto con una mayor población de precipitados en los granos de la principal componente de textura cristalográfica en los tubos de presión. Estas observaciones indican que el hidrógeno tiende a distribuirse homogéneamente cuando la temperatura supera a la temperatura de disolución de los hidruros. En el caso del material enfriado en horno, la formación de los dhidruros (fase f.c.c.) depende de la redistribución de hidrógeno hacia los sitios preferenciales de nucleación, lo cual permite a su vez que se formen agrupamientos de precipitados cercanos entre sí. Las imágenes ópticas obtenidas luego de los ciclos térmicos sugieren que la distribución más homogénea de **q**-hidruros en la condición templada genera una distribución de dislocaciones de "efecto memoria" distinta de la que hay en la condición de enfriamiento en horno. Las dislocaciones de "efecto memoria" (dislocaciones-EM) corresponden a la deformación generada por la precipitación de hidruros previos [5], y se ha postulado [6] que ayudan a acomodar las tensiones de la precipitación durante el enfriamiento. Los resultados de DRX y las imágenes ópticas obtenidos luego de los ciclos térmicos son consistentes con la presencia de una



distribución de dislocaciones-EM más homogénea en el material templado, y sugieren a su vez que estas dislocaciones controlan la redistribución de hidrógeno durante los ciclos de enfriamiento, previamente a la nucleación de los precipitados. Por otro lado, los resultados de los ciclos térmicos de DSC permitieron estimar las curvas de solubilidad de hidrógeno en precipitación (SSTP) en las dos condiciones estudiadas. Las curvas de SSTP están dadas por la relación entre la concentración nominal de hidrógeno y la temperatura (T_{SSTP}) a la cual inicia la precipitación de los hidruros durante los ciclos de enfriamiento. Los datos obtenidos muestran que la SSTP en las muestras templadas es mayor que la observada para las muestras enfriadas en horno, es decir se obtuvieron valores de TSSTP más bajos para la condición templada. Este cambio en la solubilidad puede explicarse en base a la distribución de dislocaciones-EM. En el caso de las muestras enfriadas en horno, las dislocaciones-EM deberían estar localizadas en los granos donde se formaron los agrupamientos de hidruros de esta condición, mayormente en los sitios preferenciales [1] para la precipitación. Podemos definir estos sitios particulares como "granos-1" y asignarles una magnitud ΔG_{nuc}^{gr-1} para la energía de nucleación del hidruro, en función de la capacidad de acomodar las tensiones de precipitación en estos sitios. Para el caso de las muestras templadas, las dislocaciones-EM están mayormente localizadas en los granos de la principal componente de textura cristalográfica, como se mencionó previamente. Definiendo a estos sitios como "granos-2", se puede plantear una magnitud ΔG_{nuc}^{gr-2} para la energía de nucleación en este caso. Teniendo en cuenta que los granos-1 son más favorables para la nucleación que los granos-2 [1], es posible postular que los granos-1 logran acomodar mejor las tensiones de precipitación del hidruro, lo cual implica $\Delta G_{nuc}^{gr-1} < \Delta G_{nuc}^{gr-2}$. De esta forma, el "efecto memoria" del material enfriado en horno hace que los hidruros tiendan a re-precipitar en granos (granos-1) con una energía de nucleación más favorable que la correspondiente a los granos del "efecto memoria" de la condición templada (granos-2), lo cual podría justificar el corrimiento observado experimentalmente en las T_{SSTP}. Por último, cabe mencionar que el grado de dispersión de las dislocaciones-EM podría estar relacionado a su vez con diferencias en la concentración local de hidrógeno entre los distintos granos del material, ya que el proceso de redistribución de hidrógeno ocurre previamente a la nucleación y está afectado por la distribución de dislocaciones, de acuerdo con los presentes resultados. El análisis de posibles diferencias en la composición química local será abordado en trabajos futuros dentro de esta temática.

2. REFERENCIAS

1. P. Vizcaíno, J.R. Santisteban, M.A. Vicente Alvarez, A.D. Banchik, and J. Almer. Effect of crystallite orientation and

external stress on hydride precipitation and dissolution in Zr-2.5%Nb. Journal of Nuclear Materials, 2014. 447: p. 82-93.

2. A. Motta, L. Capolungo, L. Chen, M. Cinbiz, M. Daymond, D. Koss, E. Lacroix, G. Pastore, P. Simon, M. Tonks, B. Wirth, M. Zikry. Hydrogen in zirconium alloys: A review. Journal of Nuclear Materials, 2019.518: p. 440-460.

3. M.E. De las Heras, S.A. Parodi, L.M.E. Ponzoni, J.I. Mieza, S. Muller, S.D. Alcantar, G. Domizzi. Effect of thermal cycles on delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb alloy. Journal of Nuclear Materials, 2018. 509: p. 600-612.

4. V. Perovic, G.C. Weatherly, C.J. Simpson. Hydride precipitation in / zirconium alloys. Acta Metallurgica, 1983. 31: p. 1381-1391.

5. S.A. Parodi, L.M.E. Ponzoni, M.E. De las Heras, J.I. Mieza, G. Domizzi. Study of variables that affect hydrogen solubility in a+b Zr-alloys. Journal of Nuclear Materials, 2016. 477: p. 305-317.

6. M.P. Puls. Elastic and plastic accommodation effects on metal-hydride solubility. Acta Metallurgica, 1984. 32: p. 1259-1269.



FORMACIÓN DE RECUBRIMIENTO DE CERIO Y MOLIBDATO SOBRE AI 316L. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES ANTICORROSIVAS

A. P. Loperena^{(1)*}, I. L. Lehr⁽¹⁾, M.B. González⁽¹⁾, S.B. Saidman⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, CONICET, 8000-Bahía Blanca, Argentina.

*paula.loperena@uns.edu.ar

1. RESUMEN

El acero inoxidable 316L (AI 316L) se ha convertido en el material metálico más utilizado para aplicaciones biomédicas. Las razones son numerosas: es biocompatible, económico, posee excelente resistencia a la corrosión, es fácil de procesar y tiene atractivas propiedades mecánicas. Debido a estas características es utilizado para implantes biomédicos, ortopédicos y stents [1]. Si bien el AI 316L posee una película pasiva protectora, su resistencia a la corrosión se ve limitada en presencia de iones Cldebido a la corrosión localizada por picaduras [2]. La corrosión en implantes de AI 316L libera iones de Fe, Ni y Cr desestimando el uso de la prótesis [3]. Por lo tanto es de especial interés la modificación de la superficie del sustrato para prevenir la corrosión y de esta manera lograr la presencia del implante un periodo extenso de tiempo favoreciendo así la osteointegración [4]. Una alternativa prometedora para proteger al AI 316L frente a la corrosión es la formación de recubrimientos de conversión (RC) sobre su superficie. Las películas de conversión basadas en molibdato han surgido como una alternativa de estudio debido a la baja toxicidad de los iones molibdato y a la buena resistencia frente a la corrosión. Por otra parte se ha descubierto que los compuestos basados en óxidos de cerio mejoran notablemente las propiedades anticorrosivas de aleaciones de aluminio [5-7] además son considerados ambientalmente amigables y son candidatos a reemplazar los óxidos de cromo, conocidos como cancerígenos [6, 8].

Considerando las complicaciones que pueden sufrir los receptores de implantes metálicos, podemos destacar el alto riesgo a una infección y posterior rechazo al implante. Una estrategia para prevenir o controlar la infección en los implantes puede incluir la modificación de la superficie de los mismos con materiales con propiedades antibacteriales, como por ejemplo Ag, Cu, Zn y polímeros como el quitosano [9].

En este trabajo se estudió la síntesis de RC sobre AI 316L en presencia de sales de molibdato y cerio. Las películas formadas fueron caracterizadas mediante SEM/EDS y se analizó el grado de protección anticorrosivo alcanzado empleando técnicas electroquímicas como polarización anódica, Tafel y seguimiento del potencial de circuito abierto en el tiempo, todas las medidas realizadas en solución de Ringer. Por último con el objetivo de incrementar las propiedades anticorrosivas e incorporar capacidad bactericida al recubrimiento se depositaron especies de Ag sobre el RC.

Los RC fueron sintetizados a 50 °C partir de una solución 30 mM Ce(NO₃)₃ +15 mM Na₂MoO₄ con el agregado de 63 mM de H₂O₂. El potencial aplicado fue de -1,0 V por un tiempo total de 30 min y durante el procedimiento la solución fue agitada constantemente. Se obtuvieron RC finos, muy adherentes y de una coloración anaranjada asociada a la presencia de especies de Ce⁴⁺[10].

En la Figura 1 se muestra la micrografía SEM de la superficie de 316L/RC. Como se puede observar la morfología del recubrimiento es del tipo "crack-mud", probablemente asociada a la formación de burbujas de H_2 sobre el sustrato junto con un proceso de deshidratación [11]. El resultado obtenido mediante el análisis EDS confirma la presencia de Ce y Mo sobre la superficie del recubrimiento.





Figura 1. Micrografía SEM del RC formado sobre AI 316L.

La variación de potencial de circuito abierto (PCA) se utilizó para evaluar el grado de protección otorgado por el recubrimiento en solución de Ringer. Los resultados obtenidos demuestran que el potencial del electrodo recubierto se mantuvo durante los 14 días de inmersión a 0,15 V vs. Ag/AgCl por encima del potencial de corrosión del electrodo desnudo (- 0,15 V vs. Ag/AgCl). Los resultados obtenidos mediante experiencias potenciodinámicas e impedancia electroquímica también corroboraron que los recubrimientos incrementan la resistencia a la corrosión del sustrato.

Posteriormente la superficie de los electrodos 316 L/RC se modificó con especies de Ag con la finalidad de incrementar las propiedades anticorrosivas y brindarle al recubrimiento capacidad bactericida. Se implementó un procedimiento de doble pulso a partir de una solución 0,01M AgNO₃+ 0,1M KNO₃. El análisis mediante SEM/EDS confirmó que la Ag está distribuida de manera homogénea en toda la superficie del recubrimiento.

En conclusión, se depositaron recubrimientos de conversión adherentes y anticorrosivos sobre AI 316L a partir de sales de cerio y molibdato. Así mismo, se consiguió la efectiva inmovilización de especies de Ag sobre la superficie de los RC. De esta manera los resultados demuestran que el material obtenido sería una propuesta prometedora para la protección anticorrosiva de implantes de AI 316 L.

2. REFERENCIAS

1.Bekmurzayeva, A., Duncansond, W. J., Azevedo, H. S., Kanayev, D., Surface modification of stainless steel for biomedical applications: Revisiting a century-old material. Materials Science and Engineering: C, 2018. 93: p. 1073-1089.

2. Manam, N.S., Harun, W.S.W., Shri, D.N.A., Ghani, S.A.C., Kurniawan, T., Ismail, M.H., Ibrahim, M.H.I., Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. Journal of Alloys and Compounds, 2017. 701: p. 698-715.

3. Lodhi, M.J.K., Deen, K.M., Greenlee-Wacker, M.C., Waseem H., Additively manufactured 316L stainless steel with improved corrosion resistance and biological response for biomedical applications. Additive Manufacturing, 2019. 27: p. 8-19.

4. PremKumar Katta, P., Nalliyan, R., Corrosion resistance with self-healing behavior and biocompatibility of Ce incorporated niobium oxide coated 316L SS for orthopedic applications. Surface and Coatings Technology, 2019. 375; p. 715-726.

5. Harvey, TG., Cerium-based conversion coatings on aluminium alloys: A process review. Corrosion Engineering Science and Technology, 2013. 48(4): p. 248-269.

6. W. Fahrenholtz, M. J. O'Keefe, H. Zhou, J. T. Grant, Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys. Surface and Coatings Technology, 2002. 155: p. 208-213.

7. Hinton, B.R.W., Arnott, D.R., Ryan, N.E., INHIBITION OF ALUMINUM ALLOY CORROSION BY CEROUS CATIONS. Metals Forum, 1984. 7(4): p. 211-217.

8. Yu, P., Hayes, S.A., O'Keefe, T.J., O'Keefe, M.J., Stoffer, J.O., The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems: II. The Systems. Equilibrium Considerations and Pourbaix Diagram Calculations. Journal of Electrochemical Society, 2006. 153(1): p. (2006) C74.

9. Chen M, Yang L, Zhang L, Han Y, Lu Z, Qin G, Effect of nano/micro-Ag compound particles on the bio-corrosion, antibacterial properties and cell biocompatibility of Ti-Ag alloys. Materials Science and Engineering: C, 2017. 75: p. 906-917.

10. Fahrenholtz, W.G., O'Keefe, M.J., Zhou, H., Grant, J.T., Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys. Surf. Coating Technology, 2002. 155: p. 208-213.

11. Lehr, I. L., Saidman, S. B., Corrosion protection of AZ91D magnesium alloy by a cerium-molybdenum coating-The effect of citric acid as an additive. Journal of Magnesium and Alloys, 2018. 6(4): p. 356-365.



COMPORTAMIENTO DE UNA FUNDICIÓN GRIS LAMINAR CON MATRIZ AUSTENÍTICA EN ENSAYO DE CORROSIÓN MARINA ACELERADA

Alfredo Artigas⁽¹⁾⁽²⁾, Héctor Bruna⁽¹⁾⁽²⁾, Rodrigo Allende⁽¹⁾, Alberto Monsalve⁽¹⁾

⁽¹⁾Departamento de Ingeniería Metalúrgica (DIMET), Universidad de Santiago de Chile (USACH), Av. Víctor Jara 3735, Estación Central, 9170124 Santiago, Chile. ⁽²⁾ Laboratorio SIMET-USACH Av. Víctor Jara 3735, Estación Central, 9170124 Santiago, Chile.

*Correo Electrónico (autor de contacto): alfredo.artigas@usach.cl

1. RESUMEN

Este articulo presenta la caracterización de una fundición gris laminar con matriz austenítica sometida a una atmosfera marina simulada. El proceso de corrosión se realizó mediante ensayos de corrosión acelerada [1] el quel permite evaluar largos periodos de corrosión (aproximadamente 20 años) en 40 días. Los productos de corrosión fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido y técnicas gravimétricas, obteniéndose curvas de espesor corroído en el tiempo. Estos resultados fueron comparados con procesos de corrosión de aceros austeníticos fundidos reportados en tiempo real[2].

Para el desarrollo de esta investigación se realizó un proceso de fusión de dos palanquillas de 220x225x32[mm], cuya composición química fue determinada mediante técnicas de espectrometría de emisión óptica, utilizando un equipo SpectroMaXx. Posteriormente, se realizó una evaluación inicial sobre las características microestructurales de las palanquillas fundidas. Para ello se utilizó el procedimiento de preparación de muestras descrito en la norma ASTM E3[3], la microestructura fue revelada utilizando Kalling's, según especificaciones de la norma ASTM E407[4]. Posteriormente, se obtuvieron imágenes micrográficas de las muestras utilizando un microscopio óptico, con una magnificación de 100 aumentos, la morfología del grafito fue determinada siguiendo el procedimiento de la norma ASTM A247[5]. Una vez caracterizadas las muestras, las palanquillas fueron cortadas en secciones más pequeñas, 25x30x7 [mm], las que se sometieron al proceso de corrosión acelerado. Este proceso constó de ciclos repetitivos de humectación según lo especificado en la norma ASTM B117[6], lavado y secado[1], las muestras fueron sometidas a este proceso durante 40 ciclos de 24 horas. En los ciclos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 se analizaron 3 muestras corroídas y se determinó su variación de masa, para ello se utilizó un proceso de decapado electrolítico, según lo indicado en la norma ASTM G1[7], posteriormente se graficó el espesor corroído en el tiempo, dicha curva fue comparada con lo descrito por Melchers [2]. Adicionalmente, durante los ciclos de corrosión 10, 20, 30 y 40 se realizaron observaciones utilizando microscopía electrónica de barrido, con el objetivo de observar las características de los productos de corrosión, así como, la distribución de elementos (carbono, níquel y oxígeno) mediante análisis químico de mapeo composicional sobre la capa corroída.

En la tabla 1 se presenta la composición química obtenida en laboratorio y la presentada por Melchers, es posible identificar que las muestras en estudio poseen un elevado contenido de níquel, silicio, carbono y cromo. Se estima que el elevado contenido de níquel y carbono favorecen la estabilización de austenita a temperatura ambiente. En la figura 1 se aprecia una s imagen obtenida a 100 aumentos, en ella es posible apreciar que la microestructura presente corresponde, principalmente, a austenita, láminas de grafito y carburos. En la figura 2 se aprecia una comparación de los espesores de corrosión obtenidos en laboratorio juntos con los presentados por Melchers.



Tuble 1. Composition quimitée de las muestras.									
Identificación	%C	%Ni	%Cr	%Si	%Cu	%Mn	% P	%S	%Fe
Muestra fundida	2,73	17,63	2,23	3,16	0,79	0,91	0,31	0,06	Resto
Austenitic Cast Iron (Melchers)	2,66	17,9	2,29	3,17	0,80	0,94	0,24	0,104	Resto





Figura 1. Micrografía óptica. Se aprecia una microestructura compuesta por grafito, austenita y carburos.



Figura 2. Comparación de los resultados obtenidos.

Pese a que los procesos estudiados por Melchers corresponden a estudios de media marea contra atmosfera marina simulada, las tasas de corrosión, en ambos casos, son bajas. Esto valida el proceso de corrosión acelerado, es decir, simular condiciones de corrosión de aproximadamente 12 años en 40 días con una exactitud aceptable y plantea la posibilidad de simular y estudiar los mecanismos de corrosión en distintos tipos de aleaciones.

2. REFERENCIAS

[1] A. Artigas et al., «Development of accelerated wet–dry cycle corrosion test in marine environment for weathering steels», Corros. Eng. Sci. Technol., vol. 50, n.o. 8, pp. 628-632, nov. 2015, doi: 10.1179/1743278215Y.0000000007.

[2] R. E. Melchers, «Long-term corrosion of cast irons and steel in marine and atmospheric environments», Corros. Sci., vol. 68, pp. 186-194, mar. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2012.11.014.

[3] Norma ASTM, «Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens», ASTM E3-01, 2001, Estados Unidos.

[4] Norma ASTM, «Standard Practice for Microetching Metals and Alloys», ASTM E407-07, 2007, Estados Unidos.

[5] Norma ASTM, « Standard Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings», ASTM A247-19, 2019, Estados Unidos.

[6] Norma ASTM, « Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus», ASTM B117-19, 2019, Estados Unidos.

[7] Norma ASTM, « Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens», ASTM G1-03, 2003, Estados Unidos.



COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ALEACIONES AI-Mg EN FUNCIÓN A SU ESTRUCTURA DE GRANOS

Leonardo Nieves^{(1)*}, Alejandra Román^(1,2), Claudia Méndez⁽¹⁾, Alicia Ares^(1,2)

⁽¹⁾ ProMyF, FCEQyN,UNaM, Félix de Azara 1552, Posadas 3300, Argentina ⁽²⁾ Instituto de Materiales de Misiones –IMAM (CONICET-UNaM), Félix de Azara No 1552, Posadas 3300, Argentina

*e-mail:leonieves16@gmail.com

1. RESUMEN

Las aleaciones de aluminio presentan una gama de propiedades como ser una buena resistencia a la corrosión y alta ductilidad que convierten al aluminio en un material versátil para su utilización en una gran variedad de aplicaciones incluyendo las relacionadas a la ingeniería. En cuanto a las aleaciones Al-Mg se puede mencionar que la morfología y distribución de las fases tienen efectos significativos en las propiedades mecánicas y electroquímicas de las aleaciones [1,2].

En el presente trabajo se realizó el estudio del comportamiento electroquímico de aleaciones de Al-Mg a diferentes concentraciones del aleante y en función del tipo de estructura (columnar o equiaxial). Se estudiaron dos aleaciones diferentes: Al-2% Mg y Al-4% Mg elaborándose electrodos de trabajo con cada una de las estructuras mencionadas para llevar a cabo los ensayos electroquímicos.

Se realizó el revelado de la microestructura de cada electrodo mediante ataque químico y luego se realizaron las medidas electroquímicas.

Para ello se utilizó una solución de 0,5 mol/L de NaCl. Se efectuaron ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización potenciodinámica.

A partir de las curvas de polarización (Figura 1) se observó que en ambas aleaciones la zona columnar tiene un potencial de corrosión (EC) menor que la zona equiaxial, y sin embargo presenta una región de pasivación de aproximadamente (150 mV). Este comportamiento no se evidencia en la zona de granos equiaxiales. Las curvas correspondientes a dicha estructura de granos, muestran que las aleaciones se disuelven al potencial de corrosión. Por último, se observó que los potenciales de picado (EP) son similares para ambas aleaciones y para ambas estructuras de granos (aproximadamente -825 mV).

Los espectros de impedancia mostraron una mayor resistencia para la zona de granos columnares respecto a la zona de granos equiaxiales, para ambas composiciones.

Por lo tanto, podemos concluir que la zona de granos columnares presenta un mejor comportamiento electroquímico que las zonas de granos equiaxiales.



Figura 1. Curvas de polarización de las aleaciones Al-Mg: a) Al-2% Mg, b) Al-4% Mg

2. REFERENCIAS

Ma Y., Liu Y., Wan M., Microstructures and corrosion resistances of hypoeutectic Al-6.5Si-0.45 Mg casting alloy with addition of Sc and Zr. Materials Chemistry and Physics 276 (2022) 125321
 Joy D., Aravindakshan R., Varma N., Effect of Zirconium additions on microstructure and mechanical properties of hot rolled Al-Mg alloys. En prensa.



Flavia Ayelen Schmidt^{(1)*}, Sabrina Dara Feltan León⁽¹⁾, Alicia Esther Ares⁽¹⁻²⁾, Claudia Marcela Méndez⁽¹⁻²⁾

⁽¹⁾Programa de Fisicoquímica y Materiales (ProMyF), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Félix de Azara 1552, 3300 Posadas, Argentina.

⁽²⁾ Instituto de Materiales de Misiones (IMaM), CONICET - Universidad Nacional de Misiones, Félix de Azara 1552, 3300 Posadas, Argentina.

*Correo Electrónico: flaviaschmidt99@gmail.com

1. RESUMEN

Todos los materiales metálicos tienen tendencia a la corrosión debido a la naturaleza de los elementos a buscar estados de menor energía interna. Un inhibidor es una sustancia que reduce la velocidad de corrosión de metales cuando se añade en pequeñas cantidades [1].

Los inhibidores más efectivos y eficientes son compuestos orgánicos que presentan enlaces π , heteroátomos (P, S, N y O), y compuestos inorgánicos, como cromatos, dicromatos, nitritos y así sucesivamente. Sin embargo, el uso de estos compuestos ha sido cuestionada últimamente, debido a los efectos negativos que causan en el ambiente [2]. Debido a esta razón hay un interés creciente por reemplazarlos [3] y se ha sugerido, como alternativa, el uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión ya que al ser inhibidores de origen natural no son tóxicos, son biodegradables y son abundantes.

El objetivo de este trabajo fue investigar la acción inhibidora del gel de Aloe Saponaria, abundante en la provincia de Misiones, sobre la corrosión del acero al carbono en un medio de HCl, a 25, 35, 42 y 50 °C. Las experiencias se realizaron en ausencia y presencia del inhibidor a diferentes concentraciones del gel.

Se utilizaron dos metodologías:

- Método Gravimétrico: Se expusieron las muestras de acero en frascos cerrados a una solución de 0,5 M de HCl, uno de ellos sin inhibidor y los demás a una concentración de 10 %, 20 % y 30 % v/v de Aloe saponaria. Las muestras estuvieron sumergidas durante 48 horas. Fueron pesadas antes y después de la experiencia para determinar la pérdida de peso.
- Curvas de polarización potenciodinámicas: Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos: el electrodo de trabajo, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS=+0,244 V vs ENH), a una velocidad de 0,16 mV/s, -0,2 V a +0,4 V vs el potencial de circuito abierto. Se obtuvieron las curvas de polarización potenciodinámicas del acero en solución de HCl 0,5 M, en presencia y ausencia de Aloe Saponaria como inhibidor de corrosión, a 25, 35, 42 y 50 °C. Utilizando la extrapolación lineal de Tafel se pudieron hallar los parámetros electroquímicos como ser E_{cur}, i_{cur}.

Los resultados de Pérdida de peso a temperatura ambiente se observan en la Tabla 1.

Aloe S.	CR	η _w (%)
Blanco	0.0284	
10 %	0.0098	65.54
20 %	0.0090	68.35
30 %	0.0068	76.13

Tabla 1. Velocidad de corrosión (g cm²h⁻¹) y eficiencia de inhibición (η_{w})



De la Tabla 1 se desprende que el rendimiento del inhibidor aumenta con el aumento de concentración del mismo, a 25 °C. Sin embargo en las pruebas que se realizaron a mayores temperaturas no se observa una tendencia clara como la observada a temperatura ambiente. En cuanto a las medidas potenciodinámicas, que se realizaron a distintas temperaturas,

observamos que hay una disminución de la i_{corr} cuando se utiliza el inhibidor, Figura 1. La tendencia de "a mayor concentración de inhibidor menor i_{corr} " se evidencia mejor a 35 °C y 42 °C, mientras que a las otras dos temperaturas no hay una tendencia clara.



Figura 1. Efecto de la concentración del Aloe saponaria como inhibidor en la corrosión del acero en soluciones de 0.5 M HCl a 50 °C

En conclusión se puede notar que hay una reducción en la velocidad de corrosión con el aumento de la concentración de Aloe Saponaria como inhibidor de la solución. Esto podría deberse a la adsorción de las materias orgánicas creando una cobertura sobre la superficie del acero, lo que retarda la disolución del material.

2. REFERENCIAS

1. Eddy, N.O., Ebenso, E.E., African Journal of Pure and Applied Chemistry, 2008. 2 (6): p. 046-054.

2. Broussard, G., Bramantit, O., Marchese, F.M., Occup Med., 1997. 47: p. 337-340.

3. Shih, H., Renewable Resources in Corrosion Resistance, Corrosion Resistance, IntechOpen, United Kingdom, 2012.



A. Robledo^{*(1)}, D. Carnessalli⁽¹⁾, J. Busalmen⁽¹⁾, S. Simison⁽¹⁾, D. Massazza⁽¹⁾, L. Escalada⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): alematic18@gmail.com

1. RESUMEN

La corrosión inducida por microorganismos (MIC) también conocida como corrosión microbiológica es, según la NACE [1], responsable del 20% de los daños anuales causados por corrosión, alcanzando los 1360 millones de dólares por año. De todos los microorganismos que participan en la generación de MIC, los principales responsables son las bacterias sulfato reductoras (SRB) por las características de los medios donde se utilizan los aceros y principalmente en la industria del petróleo y el gas.[2].

En términos generales deben ser distinguidos dentro del proceso MIC dos subcategorías dependiendo de la acción de los microorganismos sobre el proceso corrosivo: a) Si es mediante la generación de compuestos reducidos, ya sean orgánicos (ácidos) o inorgánicos (sulfuros, carbonatos, etc.) que incrementan la agresividad del electrolito hacia el acero, se la considera CMIC (corrosión química influenciada por microrganismos); b) Si es producto de la utilización del metal como fuente de electrones para el metabolismo bacteriano mediante la oxidación del metal, se la considera EMIC [3].

En ambos casos, aparece una película sobre el metal, formada por productos de corrosión, polisacáridos, proteínas y ácidos nucleicos con alto contenido de agua donde los metabolitos y microorganismos quedan adheridos [4], a la cual se la llama un biofilm. Ese biofilm, genera condiciones todavía más favorables para que las bacterias aceleren el proceso corrosivo y les confiere a los microorganismos mecanismos de supervivencia.

Para mitigar este tipo de corrosión en la industria, se utilizan distintos tipos de bactericidas. Sin embargo, es complicado realizar un cálculo preciso sobre la cantidad y el volumen de aplicación necesario. Se utilizan muestras de agua de producción, para determinar la cantidad, teniendo en cuenta la cantidad de bacterias nadantes (planctónicas) y no las que están adheridas a la superficie metálica (sésiles). Como dificultad adicional, cada sitio donde se realizan las distintas operaciones en la industria petrolera presenta composiciones de agua diferente. El efecto de esto está directamente vinculado con el contenido de minerales del agua y al tipo de metabolismo y microorganismos que proliferen.

El objetivo inicial de este trabajo fue estudiar el comportamiento que tienen las bacterias en un medio simulado de agua de mar, modificado para asemejarse al agua de producción de uno de los pozos petroleros de Argentina, y evaluar el efecto del contenido de sales (como % de NaCl) en el crecimiento bacteriano y en su capacidad para aumentar la velocidad de corrosión de un acero al carbono.

Para esto se utilizaron medios con contenidos de NaCl en el intervalo de 6 g/L a 66 g/L sobre dos aceros de bajo carbono (AISI 1010 y AISI 1040) con una duración de 14 días de inmersión. Con el fin de determinar el metabolismo de las bacterias, se realizó el seguimiento del electrolito mediante medidas periódicas de pH, sulfato (por turbidimetría) y de cantidad de bacterias planctónicas (por densidad óptica a 600 nm). Al final del ensayo se realizaron medidas de corrosión generalizada por perdida de peso (Fig.1-Izq), se cuantifico la cantidad de bacterias sésiles formando biofilm y se utilizó microscopía óptica y perfilometría para determinar el daño



superficial.

De las variables estudiadas, el medio con 26g/L de NaCl fue el que mostró la mayor tasa de corrosión en los aceros estudiados. Por este motivo, se utilizó esa condición para la realización de medidas electroquímicas. La configuración de los ensayos utilizada fue la de una celda de tres electrodos, usando los distintos aceros como electrodos de trabajo, un fieltro de grafito como electrodo auxiliar y un electrodo de referencia de Ag/Ag2S. Como electrolito se utilizó el mismo medio de la etapa anterior y asegurando anaerobiosis, para que el crecimiento bacteriano no se viera entorpecido. Durante 14 días, se realizaron mediciones periódicas de potencial de cirquito abierto (Eocp), polarización lineal (Rp), Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y Modulación de frecuencia electroquímica (EFM). Luego del ensayo las características del biofilm fueron determinadas en muestras elegidas aleatoriamente a través de microscopía electrónica de barrido con análisis químico (SEM/EDS).

Como resultados destacables en este trabajo, se obtuvo la formación sistémica de biofilms sobre la superficie del acero para todas las condiciones con bacterias estudiadas (ejemplo en la Fig1.der). Se encontró además una relación entre el pH final y la velocidad de corrosión generalizada debido principalmente a la actividad bacteriana, además de la existencia de un rango de salinidad (entre los 20 g/L y 30 g/L) en el cual tanto el metabolismo como el ataque sufrido por el acero se incrementaron respecto a las demás salinidades.

Se pudo observar una marcada diferencia en la velocidad de corrosión al exponer el acero junto a las SRB con respecto a controles abióticos. Así mismo, el cambio de la velocidad de corrosión a lo largo del tiempo de ensayo, junto con el seguimiento de los parámetros biológicos (sulfato, cantidad de bacterias), permitieron determinar qué efectos producen las bacterias sobre la superficie del acero, a lo largo del crecimiento de las mismas.



Figura 1. Izq. Velocidad de corrosión (por perdida de peso) en función de la salinidad como contenido de NaCl presente en el medio de cultivo. La curva negra representa los datos en presencia de SRB, la gris los controles abióticos. Las barras de error representan la desviación estándar. Der. Imagen del biofilm bacteriano obtenido con 26 g/L sobre acero al carbono 1010 obtenida por SEM (3000X).

2. REFERENCIAS

1.V. S. SASTRI, CORROSION COSTS. Challenges in Corrosion. 2015. p. 95-126.

2. I. B. Beech, Sulfate-reducing bacteria in biofilms on metallic materials and corrosion. Microbiol. Today. 2003. p. 115-117.

3. D. Enning and J. Garrelfs, Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria: New Views of an Old Problem. Appl. Environ. Microbiol. 2014. p. 1226–1236.

4. I. B. Beech and J. Sunner, Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals. Curr. Opin. Biotechnol. 2004. pp. 181–186.



Alejandra Martínez ⁽¹⁾⁽²⁾*, Melisa Saugo ⁽¹⁾⁽²⁾, Daniel Flamini ⁽¹⁾⁽²⁾ y Silvana Saidman⁽¹⁾⁽²⁾

⁽¹⁾ Instituto De Ingeniería Electroquímica y Corrosión - INIEC, Departamento De Ingeniería Química, Universidad Nacional Del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina.

⁽²⁾ Consejo Nacional De Investigaciones Científicas y Técnicas - CONICET, Bahía Blanca, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): alejandra.martinez@uns.edu.ar

1. RESUMEN

El titanio metálico y sus aleaciones se convirtieron en materiales de sumo interés para su aplicación en implantes quirúrgicos. Específicamente, la aleación equimolar de Ni y Ti conocida como Nitinol (NiTi) y la aleación Ti-6Al-4V han sido extensamente estudiadas debido a su buena resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, baja densidad y buenas propiedades mecánicas [1]. Una de las limitaciones que presentan estas aleaciones a la hora de su utilización, es la liberación de iones al medio fisiológico. Los iones Ni, Al y V pueden generar reacciones adversas para la salud de los seres humanos [2,3]. Es por esto, que se han desarrollado distintas técnicas para modificar la superficie de estas aleaciones y así mejorar su resistencia a la corrosión. Entre las diferentes técnicas existentes, la oxidación química se presenta como una opción atractiva debido a su simplicidad y bajo costo.

En este trabajo, se estudió el efecto de la oxidación química en presencia de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) sobre el comportamiento frente a la corrosión de NiTi y Ti-6Al-4V. Ambas superficies metálicas fueron modificadas mediante inmersión en una solución de H_2O_2 al 30% v/v. La oxidación de ambos sustratos se llevó a cabo durante 1 hora a una temperatura de 80 °C, dando como resultado óxidos adherentes sobre ambas aleaciones. El comportamiento frente a la corrosión de las superficies modificadas fue evaluado en solución Ringer a 25 °C mediante distintas técnicas electroquímicas (Potencial de circuito abierto (PCA), voltametría de barrido lineal, polarizaciones de Tafel y cronoamperometrías (CA)). Se encontró que los óxidos formados disminuyen la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y aumentan el potencial de corrosión (E_{corr}) de ambas aleaciones, siendo Ti-6Al-4V la que registró los mayores desplazamientos.

Específicamente para NiTi, no se observó un potencial de picado cuando la muestra se encontró oxidada en H_2O_2 . El registro del potencial a circuito abierto para los electrodos tratados se mantuvo en valores más positivos que los registrados para las aleaciones desnudas incluso luego de 1 semana de inmersión en solución Ringer, lo que sugiere que los nuevos óxidos son capaces de proteger a las aleaciones en el medio fisiológico elegido. Por otra parte, los recubrimientos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), dispersión de energía de rayos X (EDX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y difracción de rayos X (DRX). Los resultados de XPS y DRX muestran que los óxidos formados mediante esta técnica se encuentran constituidos mayoritariamente por TiO₂ en ambas aleaciones.

Por otro lado, el análisis de iones en solución Ringer mediante espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES) de las aleaciones tratadas luego de una semana de inmersión muestra que para NiTi la concentración de iones Ni y Ti es 25 y 10 veces menor, respectivamente al compararlas con la



liberación de iones de la aleación desnuda mientras que para Ti-6Al-4V la concentración de Ti, Al y V disminuyó 10, 16 y 25 veces respectivamente, en relación al electrodo sin tratamiento.

2. REFERENCIAS

1.M. T. Mohammed, Z. A. Khan, A. N. Siddiquee. Beta Titanium Alloys: The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications: A Review Surface Modifications. International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, 2014. 8: p. 726–31.

2. S. A. Shabalovskaya, Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material, Bio-Medical Materials and Engineering, 2002. 12 (1): p. 69-109.

3. G. Khadija, A. Saleem, Z. Akhtar, Z. Naqvi, M. Gull, M. Masood, et al. Short term exposure to titanium, aluminum and vanadium (Ti 6A14V) alloy powder drastically affects behavior and antioxidant metabolites in vital organs of male albino mice. Toxicology Reports, 2018. 5: p. 765–70.


Alejandra Martínez^{(1,2)*}, Melisa Saugo^(1,2), Lorena Brugnoni^(2,3), Daniel Flamini^(1,2), Silvana Saidman^(1,2)

⁽¹⁾ Instituto De Ingeniería Electroquímica y Corrosión - INIEC, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina

⁽²⁾ Consejo Nacional De Investigaciones Científicas y Técnicas - CONICET, Bahía Blanca, Argentina (3) Instituto de Ciencias Biológicas y Biomédicas del Sur, INBIOSUR (UNS-CONICET), Bahía Blanca, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): alejandra.martinez@uns.edu.ar

1. RESUMEN

Dentro del área de estudio de los biomateriales, el Ti y sus aleaciones se utilizan ampliamente debido a que poseen adecuadas propiedades mecánicas combinadas con una buena resistencia a la corrosión (1). En particular, las aleaciones Nitinol (NiTi) y Ti-6Al-4V han sido extensamente estudiadas en este campo, aunque la liberación de Ni, Al y V, respectivamente, dentro del cuerpo humano puede llegar a ser un problema (2,3). Además, una vez alojados dentro del cuerpo, es posible que distintas bacterias se acumulen y crezcan sobre la superficie, lo cual es una de las principales causas de falla del implante (4). Ciertos óxidos metálicos han sido estudiados como agentes bactericidas, entre ellos el ZnO, que es biocompatible y posee una baja toxicidad (5).

En este trabajo, la superficie de ambas aleaciones fue modificada mediante oxidación química en peróxido de hidrógeno y luego se utilizó como sustrato para la electroformación de ZnO, con el objetivo de obtener simultáneamente un buen comportamiento ante la corrosión y propiedades bactericidas.

Para la oxidación química de las muestras, estas fueron sumergidas en una solución al 30 % v/v de H₂O₂ a 80 |C durante 1 hora. Los óxidos obtenidos resultaron adherentes y la caracterización de los mismos, mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y difracción de rayos X (DRX), determinó que para ambas aleaciones están constituidos principalmente por TiO₂. La protección ante la corrosión ofrecida por estos óxidos fue determinada en solución de Ringer a temperatura ambiente mediante distintas técnicas electroquímicas tales como medidas de potencial a circuito abierto (PCA), voltametría de barrido lineal, polarizaciones de Tafel y cronoamperometrías (CA). Estas medidas permitieron determinar que los óxidos formados protegen a ambas aleaciones de la corrosión, evitando el proceso de picado, que sólo ocurre en el NiTi, y logrando disminuir la densidad de corriente de corrosión y desplazar el potencial de corrosión hacia valores más anódicos. Luego, se procedió a la formación electroquímica de ZnO. Para esto se utilizó una solución conteniendo $0.1 \text{ M ZnNO}_3 + 0.1 \text{ M KCl y se aplicó un potencial}$ de -1,1 V (vs Ag/AgCl_{st}) durante 1 hora a temperatura ambiente. La presencia de ZnO fue confirmada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y dispersión de energía de rayos X (EDX). Luego de haber realizado el electrodepósito, se repitieron los ensayos de corrosión en solución de Ringer y efectivamente se pudo comprobar que la presencia de ZnO no produjo una disminución significativa de la protección alcanzada previamente, manteniendo una baja densidad de corriente de corrosión y evitando el proceso de picado en el NiTi.

Finalmente, se procedió a evaluar la capacidad antibacterial de los recubrimientos. Para esto se utilizó el método de Bauer et al. (6). La cepa estudiada fue un cultivo de Escherichia Coli (E. Coli) y se determinó la capacidad antibacterial de las muestras, considerando el ancho de la zona de inhibición alrededor de las superficies cubiertas. Se determinó que la presencia de ZnO logra inhibir a la bacteria E. Coli en el caso de ambas aleaciones recubiertas.



2. REFERENCIAS

1. G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, and A. Rajamanickam, Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention – A Review. Recent Patents on Corrosion Science, 2010. 2: p. 40-54.

2. S. A. Shabalovskaya, Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material, Bio-Medical Materials and Engineering, 2002. 12 (1): p. 69-109.

3. G. Khadija, A. Saleem, Z. Akhtar, Z. Naqvi, M. Gull, M. Masood, et al. Short term exposure to titanium, aluminum and vanadium (Ti 6A1 4V) alloy powder drastically affects behavior and antioxidant metabolites in vital organs of male albino mice. Toxicology Reports, 2018. 5: p. 765–70.

4. H. Chouirfa, H. Bouloussa, V. Migonney, and C. Falentin-Daudré, Review of titanium surface modification techniques and coatings for antibacterial applications. Acta Biomaterialia, 2019. 83:p. 37-54.

5. A. Singh, and A.K. Dubey, Various Biomaterials and Techniques for Improving Antibacterial Response. ACS Applied Biomaterials, 2018. 1 (1): p. 3-20.

6. A.W. Bauer, W.M.M Hirby, J.C. Sherris, and M. Truck, Antibiotic Susceptibility Testing by a Standardized Single Disk Method. American Journal of Clinical Pathology, 1966. 45(4): 493-496.



SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS BIOCOMPATIBLES, HIDROFÓBICOS Y ANTICORROSIVOS

Ana P. Loperena ^{(1)*}, Ivana L. Lehr ⁽¹⁾, María B. González⁽¹⁾, Silvana B. Saidman ⁽¹⁾

(1) Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

*Correo Electrónico: paula.loperena@uns.edu.ar

1. RESUMEN

El empleo del Mg y sus aleaciones como materiales para el desarrollo de dispositivos de reparación de tejidos ha sido ampliamente estudiado en las últimas décadas [1]. El magnesio es un material biocompatible y biodegradable, y sus aleaciones poseen características mecánicas similares a las del hueso humano, lo que las convierte en una alternativa prometedora para la fabricación de implantes temporales [2]. Sin embargo, las aleaciones de Mg poseen la desventaja de una alta velocidad de degradación en condiciones fisiológicas, lo que podría llevar a una falla prematura del implante [3]. Por esta razón, se busca la generación de recubrimientos anticorrosivos biocompatibles que incrementen la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio en ambientes fisiológicos. Entre las películas estudiadas aparecen aquellas basadas en compuestos de tierras raras [4] o en ácidos orgánicos como el ácido fítico (Phy) [5]. Por otra parte, las superficies hidrofóbicas tienen aplicaciones anticorrosivas [6]. El ácido esteárico (SA) es uno de los compuestos empleados para la generación de recubrimientos con propiedades hidrofóbicas [7,8]. Por ejemplo, Yuan et. al publicaron una bicapa formada sobre una aleación de Mg constituida por una película de CeO₂ posteriormente modificada con SA [9]. La película doble otorgó propiedades hidrofóbicas al sustrato mientras que mejoró su resistencia a la corrosión en solución de NaCl.

Con la finalidad de incrementar la resistencia a la corrosión y la hidrofobicidad de la aleación de MgAZ91D en solución fisiológica simulada, se estudiaron bicapas compuestas por películas formadas a partir de soluciones que contenían ácido fítico y nitrato de cerio posteriormente modificadas mediante inmersión en un baño de SA. La primera capa se electrosintetizó a - 0,50 V durante 30 min en 30 mM Phy y 10 mM Ce(NO₃)₃ pH 2,9 a 50 °C (RPhy-Ce). Luego se determinó la concentración óptima para la deposición de la película de SA. Así, la capa superior se obtuvo luego de la inmersión del electrodo recubierto con RPhy-Ce en 0,75 M SA a 50 °C. La caracterización de las películas se realizó mediante técnicas de SEM, EDX y XPS.

Las propiedades anticorrosivas fueron evaluadas en solución fisiológica simulada (solución de Ringer) mediante técnicas electroquímicas como seguimiento del potencial de circuito abierto (PCA), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y polarizaciones potenciodinámicas. Los resultados muestran que el post-tratamiento en la solución de ácidos grasos conlleva a la obtención de una superficie con un ángulo de contacto mayor a 90° (Figura 1), lo que confirma las propiedades hidrofóbicas de la misma. Los recubrimientos dobles presentan una eficiencia anticorrosiva superior comparada con las películas simples.



Figura 1. Ángulo de contacto con solución de Ringer de la película RPhy-Ce/SA.

2. REFERENCIAS

1.Bairagi D, Mandal S. A comprehensive review on biocompatible Mg-based alloys as temporary orthopaedic implants: Current status, challenges, and future prospects. A comprehensive review on biocompatible Mg-based alloys as temporary orthopaedic implants: Current status, challenges, and future prospects, 2021. In Press.

2. Uppal G, Thakur A, Chauhan A, Bala S. Magnesium based implants for functional bone tissue regeneration – A review. Magnesium based implants for functional bone tissue regeneration – A review, 2021. In Press.

3. Kumar K, Das A, Prasad SB. Recent developments in biodegradable magnesium matrix composites for orthopaedic applications: A review based on biodegradability, mechanical and biocompatibility perspective. Recent developments in biodegradable magnesium matrix composites for orthopaedic applications: A review based on biodegradability, mechanical and biocompatibility perspective, 2021. 44: p. 2038–42.

4. Kujur MS, Manakari V, Parande G, Prasadh S, Wong R, Mallick A, et al. Development of rare-earth oxide reinforced magnesium nanocomposites for orthopaedic applications: A mechanical/immersion/biocompatibility perspective. Development of rare-earth oxide reinforced magnesium nanocomposites for orthopaedic applications: A mechanical/immersion/biocompatibility perspective, 2021. 114: p. 104162.

5. Jiang S, Cai S, Zhang F, Xu P, Ling R, Li Y, et al. Synthesis and characterization of magnesium phytic acid/apatite composite coating on AZ31 Mg alloy by microwave assisted treatment. Synthesis and characterization of magnesium phytic acid/apatite composite coating on AZ31 Mg alloy by microwave assisted treatment, 2018.91: p. 218–27.

6. Zhang M, Zhao M, Chen R, Liu J, Liu Q, Yu J, et al. Fabrication of the pod-like $KCC-1/TiO_2$ superhydrophobic surface on AZ31 Mg alloy with stability and photocatalytic property. Fabrication of the pod-like $KCC-1/TiO_2$ superhydrophobic surface on AZ31 Mg alloy with stability and photocatalytic property, 2020. 499: p. 143933.

7. Khalifeh S, Burleigh TD. Super-hydrophobic stearic acid layer formed on anodized high purified magnesium for improving corrosion resistance of bioabsorbable implants. Super-hydrophobic stearic acid layer formed on anodized high purified magnesium for improving corrosion resistance of bioabsorbable implants, 2018. 6(4): p. 327–36.

8. Ng WF, Wong MH, Cheng FT. Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hanks' solution. Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hanks' solution, 2010. 204(11): p. 1823–30.

9. Liu X, Zhang TC, He H, Ouyang L, Yuan S. A stearic Acid/CeO2 bilayer coating on AZ31B magnesium alloy with superhydrophobic and self-cleaning properties for corrosion inhibition. A stearic Acid/CeO2 bilayer coating on AZ31B magnesium alloy with superhydrophobic and self-cleaning properties for corrosion inhibition, 2020. 834: p. 155210.



Cesar Armando Lanz⁽¹⁾⁽²⁾, Bruno Omar Bergallo⁽¹⁾, Daniel Oscar Ziegler⁽¹⁾, Lucio Iurman⁽¹⁾

⁽¹⁾ Laboratorio de Metalurgia, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina. ⁽²⁾ Instituto de Ingeniería (II), Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

*Correo Electrónico : clanz@uns.edu.ar

1. RESUMEN

El trabajo presente se realiza dentro de un marco del estudio de extensión de vida de generadores de vapor de planta de generación de energía con ciclo Rankine supercrítico. Para ello se plantean diversas actividades las cuales son prácticas comunes en países de Europa y USA. La extensión de vida es uno de los métodos más empleados para mantener más económica la oferta energética.

En los generadores de vapor que emplean combustibles fósiles para la obtención de vapor a altas presiones y temperaturas, pero hay componentes que se encuentran sujetos a procesos de envejecimiento y tienen una vida útil limitada debido al fenómenos tales como el Creep, a la Fatiga y a la interacción entre Creep-Fatiga. Normalmente después de los 20 años de operación continua, en los mismos aparecen los efecto del mecanismo combinado, Creep y Creep-Fatiga, por lo que es necesario emprender los programas de extensión de vida.

Para el análisis del Creep y la interacción Creep-Fatiga hay tres factores a evaluar: la combustión, el caudal de vapor y la carga del equipo. Los quemadores pueden generar flujos de calor aleatorios a través de las diferentes zonas del equipo. Una distribución desproporcionada del aire, puede genera desbalance en el flujo de gases en la zona convectiva, principalmente en zona de sobrecalentadores y recalentadores, ocasionando la elevación de temperatura en tubos de salida de los serpentines.

Las variaciones en la demanda de vapor pueden incrementar las diferencias entre la temperatura de piel de tubo y la zona contigua, aumentando entonces las tensiones mecánicas de origen térmico. Las extensión de vida de una caldera contempla los siguiente pasos: estudios de vida residual con ensayos no destructivos (NDT), reemplazo de equipos de combustión (quemadores) reemplazos de los atemperadores y cambios de componentes sujetos a presión, en general sobrecalentadores y recalentadores).

El estudio de la vida remanente se focaliza en los tubos de material [1] X20 CrMoV12-1(Fig.1) de los sobrecalentadores, los cuáles se encuentran sometidos a las condiciones operativas más extremas. Este material se desarrolló en la Republica de Alemania, inicialmente para aumentar la resistencia a la corrosión, conteniendo un 13% de cromo y hasta 0,25% de carbono [2]. Con el paso del tiempo fue ampliamente utilizado en la construcción de generadores de vapor y turbinas de vapor por su alta resistencia al Creep y excelente comportamiento frente a la fatiga térmica. La microestructura final está determinada por la velocidad de enfriamiento en el tratamiento térmico pero en general para este tipo de aceros la microestructura es martensita revenida.

Mediante estudios metalográficos de campo y de laboratorio, se determinó un grado intermedio de daño (ver figura 1) por Creep, luego se aplicó el método del parámetro de Larson Miller (1) para determinar la vida remanente de los tubos y poder confirmar la operatividad del equipo.

LMP= (T+273) x (20+log t) (1)



En la evaluación de daño por Creep se ponderan entre otras cosas, las horas de servicio, las tensiones actuantes y las temperaturas de los materiales. Para determinar las tensiones en los tubos es necesario tener en cuenta los esfuerzos combinados debidos a la presión ya la dilatación, para ello se realizaron estudios con elementos finitos (FEM). Para estimar la temperatura superficial media de los tubos, se adopta una variación de entre 25-35°C, principalmente ocasionado por los depósitos internos de diferente espesor En la práctica se realizan mediciones de temperatura en tramos de salida de los sobrecalentadores y se confirman valores aproximados a los estimados con el criterio anterior. En este estudio sobre cuatro zonas del sobrecalentador, se obtienen que los valores para el LMP están comprendidos entre 20750 ya 21600, por lo que las horas de servicio remanentes del mismo, serán respectivamente de 210083hs a 1.163.518 hs. En este análisis se correlacionan estudios metalográficos y estudios de pronóstico de vida de componentes utilizando el parámetro de Larson-Miller (LMP).[3,4]



Figura 1: Microestructura del X20 CrMoV12-1, precipitado de Carburos complejos en una matriz de ferrita de forma acicular.

2. REFERENCIAS

1.Bakic G, Sijacki Zeravcic V, Djukic M et al. Characterisation of undermatch welded joint of X20CrMoV121 steel after prolonged service. Struct Integr Life, Vol 14.pp:133–140.2014.

2. Yiyin Shan, Ke Yang, Wei Sha, 9-12Cr Heat-Resistant Steels Engineering Materials Springer. 2015.

3. Fujio Abe. Torsten-Ulf Kern. Viswanathan, R. Creep Resistant Steels. ISBN: 9781845691783. CRC Press. 2008.

4. Viswanathan, R. Damage Mechanisms and Life Assessment of High-Temperature Components, ASM International ISBN: 978-0-87170-358-31.1989.



Carolina Lara ⁽¹⁾, Israel Vargas ⁽²⁾, Pablo Tobosque ⁽¹⁾, Javier Núñez ⁽¹⁾, Marisol Maril ⁽¹⁾, Claudia Carrasco ^(1,2)

⁽¹⁾Thin Films & Electrochemical Processes, TFEP, Universidad de Concepción, Concepción, Chile ⁽²⁾Solar Energy Research Center, SERC, Santiago, Chile.

Correo Electrónico (autor de contacto): ccarrascoc@udec.cl

1. RESUMEN

Las baterías de iones de litio se consideran uno de los métodos de almacenamiento de energía más exitosos que permite la sostenibilidad de los sistemas de energía renovable sujetos a una alta intermitencia. Sin embargo, sus problemas de envejecimiento presentan desafíos considerables para mantener el poder y la capacidad durante su vida útil [1]. En este contexto, para estudiar la degradación de las baterías de iones de litio se han llevado a cabo numerosos estudios que analizan los diferentes fenómenos que se producen en los componentes internos, con el fin de comprender a nivel microestructural qué procesos son los responsables de la pérdida de rendimiento [2].

En este trabajo se construyó un convertidor tipo Buck con ambiente de temperatura controlada, capaz de cargar y descargar baterías de iones de litio para posteriormente estudiar los efectos de la degradación en sus componentes internos. El proceso de carga se realizó en dos etapas: primero tensión constante y luego corriente constante. La descarga se realizó a corriente constante, sometiendo una batería a 60 ciclos de carga/descarga a una temperatura ambiente de 25 °C. Posteriormente, se comparó su comportamiento electroquímico a temperaturas de 15, 25 y 35 °C mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Posteriormente fue desarmada para analizar cada uno de sus componentes. Para estudiar las fases presentes y los cambios en su morfología, los componentes se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energía (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX).

Los resultados de EIS mostraron que el envejecimiento produce un aumento en la impedancia interna de la batería y que su comportamiento se optimiza a 25°C. Además, es posible notar que la influencia de la temperatura en las baterías depende de los fenómenos de degradación que se han desarrollado, ya que, al comparar el comportamiento electroquímico de la batería nueva versus la envejecida, se encontró que la batería envejecida presentó mayores diferencias en su impedancia a diferentes temperaturas (Figura 1.a-b).



Figura 1. Diagramas de Nyquist trazados a distinta temperatura (15°C, 25°C, 35°C) para celdas de iones de litio con a) 0 ciclos (B0) b) 60 ciclos (B60)



Mediante los estudios realizados mediante DRX, MEB y EDS a cada componente por separado, se encontró que el cátodo de la batería envejecida presentaba ausencia de material en algunas zonas producto de la descomposición de partículas o migración de metales de transición (Figura 2.a). Además, fue posible notar la presencia de una capa superficial sobre las partículas, debido a la oxidación del electrolito, ya que mediante análisis EDS se evidenció la presencia de fósforo proveniente de la descomposición del electrolito (Figura 2.b). En el ánodo de la batería envejecida se encontró la presencia de productos de degradación cristalina correspondientes a la formación una capa superficial, conocida como Interfaz Sólido Electrolito (SEI), que se hace notar por la deposición de distintos aglomerados que se oponen a la transferencia de carga y provocan obstrucción de poros (Figura 2.c). Adicionalmente, se logró identificar la presencia de microgrietas en variadas zonas de la superficie del grafito (Figura 2.d). Por otro lado, en los separadores se observó obstrucción y deformación de poros, producto del paso de iones de litio (Figura 2.e-f).



Figura 2. Imágenes MEB batería con 60 ciclos, a diferentes aumentos a) cátodo 1500x b) cátodo 8000x c) ánodo 3000x d) ánodo B60 1500x e) separador 20000x f) separador 20000x

La disminución de la capacidad, provocada por la aparición de los fenómenos de degradación, se pudo notar durante el proceso de ciclado, ya que, a medida que la batería era cargada y descargada, el tiempo necesario para llevar a cabo cada proceso fue disminuyendo. Cabe destacar, que la batería que se utilizó en este estudio fue sometida a tan sólo 60 ciclos de carga/descarga a 25°C, las cuales fueron condiciones razonables para que los principales fenómenos de degradación pudieran ser identificados, ya que, según las especificaciones del fabricante, la batería presenta una vida útil de 300 ciclos. Por otro lado, el estudio de las características electroquímicas a distintas temperaturas permitió aproximarse a una primera simulación del comportamiento que puede presentar una batería en condiciones de operación del Desierto de Atacama en el norte de Chile. A partir de esto, es posible obtener una primera idea sobre los estudios necesarios a futuro para poder evaluar la implementación de un sistema de almacenamiento en zonas de alta radiación que sean más cercanas a las costas, ya que la ubicación geográfica podría contribuir en la disminución de fluctuaciones térmicas durante el día y la noche, lo que se traduce en una disminución de costos a la hora de contar con un sistema de control de temperatura y aislamiento para mantener el buen funcionamiento de los dispositivos.

2. REFERENCIAS

1. Armand, M., and Tarascon, J. M., Building better batteries. Nature, 2008, 451(7179): p. 652-657.

2. Birkl, C. R., Roberts, M. R., McTurk, E., Bruce, P. G., and Howey, D. A., Degradation diagnostics for lithium ion cells. Journal of Power Sources, 2017, 341: p. 373-386.



IMPRIMACIONES A BASE DE TANINO DE TARA APLICADAS SOBRE ALUMINIO 1050

Christian Byrne^(1,2), Gonzalo Selmi⁽²⁾, Cecilia Deyá^(2,3,*), Oriana D'Alessandro^(1,2)

⁽¹⁾ Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina ⁽²⁾ Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET-Facultad de Ingeniería-UNLP, La Plata, Argentina

⁽³⁾ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): c.deya@cidepint.ing.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

A partir de las vainas de la Tara (Caesalpinia spinosa) pueden obtenerse extractos ricos en taninos. Los extractos de los taninos comerciales T40 y T80 de Indunor han demostrado ser efectivos como inhibidores de la corrosión del acero, tanto en solución acuosa como incorporados en la formulación de imprimaciones vinílicas [1]. En el presente trabajo se aplicaron estas imprimaciones sobre paneles de aluminio 1050 y se evaluaron las características de los recubrimientos obtenidos. A efectos comparativos se utilizó también una imprimación que posee tetroxicromato de Zn como pigmento anticorrosivo (imprimación CR), otra en la que el pigmento anticorrosivo es reemplazado por talco (imprimación TAL) y un panel de aluminio sin imprimar (blanco, Bl).

Las imprimaciones se formularon mediante un sistema de dos partes, A y B, las cuales se almacenan por separado y se mezclan (4 partes de A y 1 parte de B, en peso) inmediatamente antes de la aplicación. La parte A incluye el pigmento anticorrosivo (T40, T80 o tetroxicromato de cinc), la carga (talco), el opacante (negro de humo), la resina (material formador de película, en este caso BUTVAR® B-76, una resina termoplástica a base de polivinilbutiral), los solventes orgánicos para ajustar la viscosidad (isopropanol y butanol) y agua, mientras que la parte B contiene isopropanol, agua y ácido fosfórico, el cual resulta fundamental para brindar una buena adhesión al sustrato. Los paneles de Al 1050 se desengrasaron con isopropanol y se aplicó con pincel un capa de la imprimación (espesor $10 \pm 2 \mu m$). Luego se dejaron curar durante 5 días en atmósfera de laboratorio ($20 \pm 2^{\circ}C$; HR 70%).

Los paneles imprimados se caracterizaron electroquímicamente por medidas de conductividad para determinar la resistencia iónica (Ri), por ensayos de polarización lineal para determinar la resistencia a la polarización (Rp) y por medidas del potencial de corrosión (Ec). Los ensayos electroquímicos se realizaron en una serie de celdas que fueron construidas delimitando sobre la superficie imprimada un área circular de 3 cm² mediante un tubo de policloruro de vinilo (PVC). Cada tubo se adhiere con pegamento de tipo epoxídico y luego se sella con cera de abeja por el exterior. Finalmente se adiciona un volumen definido de NaCl 0,1 M como electrolito. La resistencia iónica entre el sustrato pintado y un electrodo de platino fue determinada a través de medidas con un conductímetro (ATI Orion Model 170) a 1000 Hz. Los ensayos de polarización lineal se realizaron con un potenciostato Gamry Interface 1000. El trazado de la curva se efectuó desde -20 hasta +20 mV, respecto al potencial a circuito abierto, empleando un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS), y con una velocidad de barrido de potencial de 1 mV/s. Para la medida de potencial de corrosión también se utilizó el ECS como referencia. Por otro lado, se colocó en la cámara de humedad (CH, ASTM D 2247) una serie de paneles pintados con cada imprimación para evaluar, a lo largo del tiempo, el grado de adhesión (ASTM D 3359) y la eventual presencia de corrosión. Para esto último se utilizó la escala de clasificación sugerida por J. R. Davis, e incluida en la Tabla 1 [2].



Los valores de Ri para todos los paneles imprimados se mantuvieron en el orden de los $10^4 \Omega \cdot cm^2$ durante las 840 horas de ensayo. Los paneles T40 y T80 presentaron valores de Rp que oscilaron entre $2 \cdot 10^6$ y $8 \cdot 10^6 \Omega \cdot cm^2$, los paneles CR presentaron valores del orden de $10^7 \Omega \cdot cm^2$ y los paneles TAL valores entre $1 \cdot 10^4$ y $2 \cdot 10^6 \Omega \cdot cm^2$. El Ec de los paneles T40, T80 y CR osciló en torno a los -600 mV durante la mayor parte del ensayo, los paneles TAL presentaron valores entre -700 y -800 mV, mientras que para los paneles Bl el potencial de corrosión se encontró entre los -800 y -1000 mV.

Durante la exposición en CH, los paneles imprimados T40 y T80 presentaron un grado de adhesión comparable a los paneles CR, mientras que paneles TAL presentaron una rápida pérdida de adhesión (Tabla 1). Los paneles T40 y T80 no presentaron ataque apreciable tras 8 días de exposición, a los 14 días se observaron picaduras y a los 21 corrosión general. Los paneles TAL presentaron picaduras a los 8 días, mientras que los paneles CR se mantuvieron inalterados durante todo el ensayo.

Paneles imprimados	Grado de adhesión (ASTM D 3359) Tiempo (días)			Clasificación visual de la corrosión			
				Tiempo (días)			
	0	4	8	4	8	14	21
T40	4B	2B	18	S	S	Р	G
T80	4B	3B	2B	S	S	Р	G
CR	4B	3B	2B	S	S	S	S
TAL	4B	1B	OB	S	Р	Р	G
Bl	-	-	-	G	G	G	G

Tabla 1. Evaluación de los paneles durante exposición en cámara de humedad y escala de clasificación

Clasificación	Descripción			
Sin ataque apreciable (S)	No hay ataque apreciable; la superficie puede estar descolorida			
Picado (P)	Picaduras discretas			
Filiforme (F)	Aparición de filamentos de corrosión			
General (G)	Corrosión bastante uniforme con acumulación de productos de corrosión pulverulentos			

Se puede concluir que las imprimaciones T40 y T80 presentan un comportamiento anticorrosivo aceptable cuando son aplicadas sobre paneles de aluminio 1050, comparable al proporcionado por la imprimación a base del pigmento tradicional tetroxicromato de Zn.

2. REFERENCIAS

1.D'Alessandro O., Selmi G. J., Deyá C., Di Sarli A., Romagnoli R., Lanthanum derivative from "tara" tannin for Steel temporary protection. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018. 57(9), 3215-3226.

2. Davis J. R., Corrosion testing, en: J. R. Davis (Ed.), Corrosion of aluminum and aluminum alloys, ASM International Materials Park, OH, 219-250, 1999.



EVALUACION DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS MEDIANTE ENSAYOS ACELERADOS Y EXPOSICION EN AMBIENTES MARINOS COSTEROS

J. Ramírez^(a), C. Quezada^(a), L. Montoya^(a), D. Rojas^(a), y M. F. Melendrez^(a)

^(a) Grupo Interdisciplinario de Nanocompuestos Avanzados (GINA). Departamento de Ingeniería de Materiales (DIMAT), Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

*Correo Electrónico: jesusramirez@udec.cl

1. RESUMEN

La corrosión es la causa general de la destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre. Se estima que el costo anual de la corrosión en todo el mundo supera los US \$ 1.8 billones, lo que se traduce en 3 a 4% del producto interno bruto (PIB) de los países industrializados [1]. Los recubrimientos orgánicos se han empleado para proteger las superficies de acero contra entornos de corrosión versátiles durante mucho tiempo mediante la introducción de una barrera para evitar el transporte iónico y la conducción eléctrica. Las propiedades hidrófobas, la absorción de agua y la densidad de reticulación del recubrimiento influyen en su capacidad para aislar el acero del electrolito corrosivo [2].

El objetivo principal de esta investigación fue evaluar el comportamiento de esquemas de recubrimientos (primer + top coat) formulados a nivel de laboratorio, con esquemas comerciales mediante ensavos acelerados en pruebas de ciclado (ASTM G85 y ASTM G154) y de campo. La evaluación, se llevó a cabo sobre probetas de acero al carbono recubiertas con el esquema de laboratorio y esquemas comerciales, con dimensiones de 10 cm x 10 cm x 0,3 cm para ensayos de abrasión (ASTM 4060), adherencia (ASTM D2485), flexibilidad (ASTM D522), impedancia electroquímica (EIS) ASTM G106 las cuales se expusieron a pruebas de ciclado (cámara de niebla + cámara de intemperismo) y 15 cm x 10 cm x 0,3 cm para EIS expuestas en ambientes marinos en la región VIII ciudad de Talcahuano. Del mismo modo se realizó el estudio de agresividad del medio obteniéndose una categoría de corrosividad C3-C4 (alta corrosividad) según norma ISO 9226 y la categoría C5 según Norma ISO 9223 indicativo de una corrosividad muy alta, donde los valores de perdidas están entre 80-200 µm/año para el hierro. Las probetas expuestas en Talcahuano fueron evaluadas mediante inspección visual, registro fotográfico, EIS y demás caracterizaciones de los recubrimientos. Los resultados iniciales muestran que el esquema formulado a nivel de laboratorio, presentan mejores resistencias: a abrasión con pérdidas de 9,24 mg, adherencia presiones promedios de 24Kg/cm, en comparación a los esquemas comerciales y las EIS muestran módulos[Z] de 109 lo cual según literatura representa un excelente comportamiento en recubrimientos (Fig 1).



Figura 1. Gráfico Bode Modulo para los esquemas de recubrimientos evaluados a 720 horas de exposición.

2. REFERENCIAS

1. Changlu Zhou aXin Lu aZhong Xin a Juan Liu aYanfeng Zhang b. (2013). Recubrimientos epóxicos curados con benzoxazina hidrófobos para protección contra la corrosión. Avances en Recubrimientos Orgánicos. páginas 1178-1183. 2 M.M. Popovic, B.N. Grgur['], V.B. Miskovi[×] c–Stankovi. (2013). Corrosion studies on electrochemically deposited PANI and PANI/epoxy coatings on mild steel in acid sulfate solution. Progress in Organic Coatings 52 (2005) 359–365.



Dannisa R. Chalfoun ^{(1,2,3)*}, Mariano A. Kappes ^(1,2,4), Walter Morris ^(2,3), Luis A. Aguirre ⁽³⁾, José L. Otegui ^(2,5), Mariano Iannuzzi ⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Instituto Sabato, UNSAM/CNEA, San Martín, Argentina.

⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ YPF Tecnología, Y-TEC, Berisso, B1923, Argentina.

(4) Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), San Martín, Argentina.

⁽⁵⁾ Instituto Malvinas, UNLP, La Plata, Argentina

⁽⁶⁾ Curtin Corrosion Centre, WASM: Minerals, Energy and Chemical Engineering (WASM-MECE), Curtin University, Bentley, Perth, Western Australia 6102, Australia.

*Correo Electrónico: dannisa@gmail.com

1. RESUMEN

El contenido de níquel en los aceros de baja aleación (Low Alloy Steels, LASs) utilizados en la producción de gas y petróleo está limitado a un valor máximo de 1% p/p Ni de acuerdo a la norma NACE MR175/ISO 15156 [1]. Esta restricción surge en la década de 1960 a partir de estudios en los que se atribuyó la disminución de la resistencia a la fisuración bajo tensión en medios agrios (Sulfide Stress Cracking, SSC) a la presencia de Ni en aceros templados y revenidos [2]. Sin embargo, a una dada severidad del medio y estado de tensiones es sabido que para un mismo nivel de resistencia mecánica, la resistencia a SSC de los LASs depende principalmente de su microestructura y de la ausencia de fases duras y frágiles, como la martensita sin revenir [3,4].

El Ni es un estabilizador del campo austenítico que aumenta la tenacidad y la resistencia mecánica de los aceros y que a su vez, produce una disminución de la temperatura crítica Ac1 que puede dar lugar a martensita sin revenir en la microestructura final de los aceros si el revenido se realiza a temperaturas ocasionalmente mayores que la Ac1 [5]. Este problema puede resultar inadvertido en caso de revenidos a altas temperaturas cuyo objetivo es reducir la dureza final de los aceros hasta los valores requeridos (≤ 22 HRC) según MR175/ISO 15156 [1,5].

El fenómeno de SSC es aceptado como un caso de fragilización por hidrógeno en aceros susceptibles sometidos a tensiones de tracción (aplicadas y/o residuales) en medios acuosos que contienen H2S [6,7].

Adicionalmente, las reacciones anódicas que ocurren como producto de los procesos de corrosión en la superficie del acero pueden promover la iniciación de fisuras [4]. En este trabajo se realizaron ensayos de tracción a velocidad de deformación lenta, $d\epsilon/dt = 10-6 \text{ s} - 1$, (Slow Strain Rate Test, SSRT) por duplicado para evaluar la susceptibilidad a la fisuración asistida por el medio utilizando aceros al carbono, templados y revenidos con una tensión de fluencia de 610-630 MPa según [8], con una composición química base en los que únicamente se varió el contenido de Ni entre 0 y 5% p/p. Se evaluaron tres condiciones electroquímicas: potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential, OCP), potencial catódico (-200 mV vs. OCP) y potencial anódico (+50 mV vs. OCP). En todos los casos se utilizó una celda de tres electrodos y una solución NACE TM 0177 A (5% p/p NaCl-0,5% p/p CH3COOH) desaireada previamente con N₂ (pH = 2,7-3). El burbujeo de H₂S se reemplazó por adiciones de tiosulfato de sodio hasta alcanzar una concentración de 10⁻³ M en el volumen de solución utilizada.

Los resultados se compararon con ensayos de tracción al aire, y para todas las condiciones experimentales se observó una pérdida de ductilidad considerable, independientemente de la presencia de Ni en los aceros. El efecto del Ni fue más significativo luego de la evaluación de la



superficie de fractura y de las fisuras secundarias presentes en la zona calibrada de las probetas. Luego de dicho análisis micrográfico, se observó una disminución de la densidad de indicaciones en la zona calibrada con el aumento de Ni en los aceros a OCP, y una transición de la morfología de las mismas, desde picaduras profundas (o "trenches") a fisuras agudas, mientras que el acero al carbono sin Ni sólo presentó corrosión generalizada en su superficie (Figura 1). A potenciales anódicos e independientemente del % p/p Ni, se detectaron picaduras profundas de fondo redondeado nucleadas a lo largo de toda la extensión de la zona calibrada, mientras que a potenciales catódicos la cantidad de dichas indicaciones se redujo considerablemente. Se consideró un mecanismo combinado de camino activo por corrosión y fragilización por hidrógeno para explicar el comportamiento observado.



Figura 1. Aspecto de la zona calibrada luego de los ensayos de SSRT a potenciales catódicos (izquierda), a OCP (centro) y potenciales anódicos (derecha) para los aceros con 0, 0,5 y 5% p/p Ni.

2. REFERENCIAS

1.NACE-ISO NACE MR0175/ISO 15156-2 standard, Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H2S-containing environments in oil and gas production - Part 2: Cracking-resistant carbon and low-alloy steels, and the use of cast irons. NACE International/ISO, 2015.

2. Treseder, R.S., and T.M. Swanson, Corrosion 24 (1968): pp. 31–37.

3. Fraser, J.P., and R.S. Treseder, Corrosion 8 (1952): pp. 342–350.

- 4. Snape, E., Corrosion 23 (1967): pp. 154–172.
- 5. Snape, E., Corrosion 24 (1968): pp. 261–282.

6. Becker, W.T., and R.J. Shipley, "Hydrogen Damage and Embrittlement," in ASM Handb. Vol. 11 Fail. Anal. Prev., eds. W.T. Becker, and R.J. Shipley (ASM International, 2002), pp. 809–822.

7. Elboujdaini, M., "Hydrogen-Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking," in Uhlig's Corros. Handb. Third Ed. (2011), pp. 183–194.

8. Parodi, S., M. Kappes, J.L. Otegui, R. Carranza, and A. Aguirre, Matéria 23 (2017).



HORMIGONES PARA REPOSITORIOS DE RESIDUOS RADIOACTIVOS -ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE SUS REFUERZOS Y TÉCNICAS ASOCIADAS

Damián Vazquez^{(1,2)*}, Gustavo Duffó^(1,2,3)

⁽¹⁾ Departamento de Corrosión, Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Buenos Aires, Argentina.
 ⁽²⁾ Instituto de Tecnología Sábato, Universidad Nacional de San Martín-Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: vazdamiann@gmail.com

1. RESUMEN

Los residuos radioactivos de nivel bajo requieren un tiempo de almacenamiento y confinamiento del medio ambiente de 300 años. El diseño del repositorio para almacenar este tipo de residuos, en la República Argentina, se basa en un sistema de barreras múltiples, independientes y redundantes de hormigón armado, y su emplazamiento en una formación geológica que actúa como barrera exterior [1]. El material nuclear base y de barrera es el hormigón armado y se requiere una durabilidad mayor al mencionado tiempo de almacenamiento [2]. Resulta imprescindible estudiar la corrosión de los refuerzos del hormigón en las formulaciones desarrolladas, pues es mecanismo de degradación que se desarrolla con mayor frecuencia y es causante de fallas prematuras [3]. Para tal fin, resulta indispensable el desarrollo e implementación de técnicas de monitoreo para estructuras reales [4, 5].

El objetivo de este trabajo es comparar, desde el punto de vista de la corrosión del refuerzo, dos formulaciones de hormigón candidatas a ser empleadas en la construcción de un repositorio, una fabricada una con cemento portland normal y la otra con cemento portland puzolánico. Se presenta el monitoreo de 9 años de los siguientes parámetros: potencial y velocidad de corrosión de los refuerzos, resistividad eléctrica, flujo de oxígeno y temperatura interna del hormigón. Los ensayos se realizaron sobre probetas de hormigón reforzadas con barras y malla electrosoldada de acero y en probetas sin refuerzo, elaboradas para medir penetración de dióxido de carbono. Las mediciones en las probetas reforzadas se realizaron mediante potenciostatos que permitieron mediciones directas sobre los refuerzos, así como también se instrumentaron con sensores de corrosión embebidos [6, 7].

En ambos hormigones se han obtenido velocidades de corrosión en el rango bajo y despreciable y potenciales de corrosión que aseguran pasividad o bien, que evolucionan hacia el estado pasivo. Las velocidades de carbonatación de ambos tipos de hormigón fueron lo suficientemente bajas, de modo que el cálculo de profundidad del perfil carbonatado al cabo de 300 años resultó de 1,6 cm de profundidad, siendo el espesor de recubrimiento propuesto de 5 cm.



2. REFERENCIAS

1.C. Andrade, I. Martínez, M. Castellote, and P. Zuloaga, "Some principles of service life calculation of reinforcements and in situ corrosion monitoring by sensors in the radioactive waste containers of El Cabril disposal (Spain)", J. Nucl. Mater., vol. 358, no. 2–3, pp. 82–95, Nov. 2006.

2. I. Martínez and C. Andrade, "Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures," Cem. Concr. Compos., vol. 31, pp. 545–554, 2009.

3. W. Morris, A. Vico, M. Vazquez, and S. . de Sanchez, "Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements," Corros. Sci., vol. 44, no. 1, pp. 81–99, Jan. 2002.

4. L. Tang, "A Study Of The Polarisation Techniques For Corrosion Rate Measurement In A Steel-Concrete System," SP Swedish Natl. Test. Res. Inst. Chalmers Univ. Technol. Sweden, vol. paper 158, pp. 1–10, 2002.

5. C. Andrade, M. Keddam, X. R. Nóvoa, M. C. Pérez, C. M. Rangel, and H. Takenouti, "Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry," Electrochim. Acta, vol. 46, no. 24–25, pp. 3905–3912, Aug. 2001.

6. G. S. Duffó and S. B. Farina, "Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures," Constr. Build. Mater., vol. 23, no. 8, pp. 2746–2751, 2009.

7. G. S. Duffó, E. A. Arva, F. M. Schulz and D. R. Vazquez and, "Durability of a reinforced concrete designed for the construction of an intermediate-level radioactive waste disposal facility", Journal of Nuclear Materials, vol. 420, 382-387, 2012.

SOBRE EL MECANISMO ELECTROQUÍMICO DE LOS INHIBIDORES

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Juan Collet Lacoste⁽¹⁾, Damian René Vazquez^{(1,2)*}

⁽¹⁾Departamento de Corrosión, Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Buenos Aires, Argentina. ⁽²⁾ Instituto de Tecnología Sábato, Universidad Nacional de San Martín-Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: vazdamiann@gmail.com

1. RESUMEN

Un inhibidor es una especie química que se adsorbe o se asocia con una molécula activa de uno de los reactivos, inhibiendo la reacción general. Hay una gran variedad de inhibidores en la literatura, que se utilizan para eliminar o amortiguar los efectos no deseados.

En la lucha contra la corrosión metálica, la reacción general a inhibir es la disolución del metal. El proceso de corrosión se compone en general de un mecanismo de reacción con varios procesos interrelacionados secuencialmente. El propósito de los inhibidores es disminuir o desactivar uno de estos pasos para detener la disolución. Existen diferentes tipos de inhibidores de corrosión para este propósito: secuestrantes, inhibidores de fase gaseosa, reactivos y de adsorción.

Los inhibidores reactivos y de adsorción actúan ambos de la misma forma, formando películas sobre la superficie del metal que impiden su disolución. Estos dos últimos tipos de inhibidores son los que se analizan en este trabajo. La diferencia entre ellos es que en el caso de los inhibidores reactivos, se combinan químicamente con algún producto de corrosión, formando una película que se adhiere a la superficie y evita una mayor disolución del metal. Ejemplos de inhibidores reactivos son la formación de un óxido de hierro en la superficie en un medio ácido [1–3], la formación de sulfuro de hierro dentro de los reactores de acero del método Geib Spevack (GS) para la producción de agua pesada y la pasivación de nitrato de hierro en ácido nítrico concentrado. En el caso de los de adsorción, el inhibidor se adsorbe electrostáticamente a la superficie, formando sobre ella una película que impide la reacción de oxidación. En usos industriales prácticos, estos inhibidores son muy variados.

Estos dos últimos tipos de inhibidores se clasifican a su vez en catódicos o anódicos, según el sentido en el que aumente la protección. Los ejemplos de inhibidores de adsorción incluyen 1,4 butino 2 diol y o-fenantrolina, que son inhibidores catódicos y para los cuales se han realizado sistemáticamente mediciones de impedancia a diferentes concentraciones de inhibidor [4]. Ejemplos de inhibidores típicamente reactivos son las formaciones de capas pasivas sobre una superficie de hierro en medios ácidos, que actúan como inhibidores anódicos.

El mecanismo del inhibidor de corrosión por adsorción se puede describir mediante dos reacciones independientes en el electrodo de trabajo (WE). Una de estas es la reacción elemental reversible de adsorción de especie, la que depende del potencial, cuyo principal efecto es la variación de la cobertura superficial que se expresa simbólicamente por:

$$\mathbf{B}^{(n-)} + \bigcup_{M^{o}} \underbrace{\overset{J_{1}}{\longleftrightarrow}}_{ads} \mathbf{B}_{ads} + (n e^{-}) \qquad J_{1}(\mathbf{E}^{w}, \theta) \tag{1}$$

Una reacción irreversible de corrosión del metal ocurre en paralelo y define la densidad de corriente farádica:

$$\bigcup_{M^o} \xrightarrow{J_2} M^{n^+} + n e^z \qquad J_2(E^w, \theta) = i/nF$$
⁽²⁾

161



$$n H^{+} + ne^{-} \underbrace{\xrightarrow{J_{3}}}_{2} H_{2} \qquad J_{3}(a_{H^{+}}, E^{c}) = i/nF$$
(3)

Para una polarización anódica del WE por encima del potencial reversible del hidrógeno la reacción catódica ocurre totalmente sobre el CE y la reacción (3) depende del potencial E° , aplicado en este electrodo. En el estado estacionario, el r.d.s. (paso determinante de la velocidad) es la reacción (2) en el WE.

En el presente trabajo se desarrolla un modelo teórico basado en estas dos reacciones simples e independientes. Una está relacionada con la cobertura superficial y la otra, con el proceso de transferencia de carga que involucra la disolución del metal. Los procesos de corrosión suelen ser mucho más complejos que solo dos reacciones. Puede haber reacciones de transferencia de carga de varios pasos con intermediarios, reacciones secundarias independientes o reacciones de adsorción con especies superficiales. Estas últimas pueden tener cambios de fase 2D o transferencia de carga oxidativa a diferentes potenciales. Sin embargo, el modelo simple e ideal que se presenta predice cualitativamente muy bien los resultados observados en sistemas reales. Explica por qué bajo ciertas condiciones los sistemas se vuelven inestables y predice la forma de todos los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente dentro de la zona de validez.

2. REFERENCIAS

1.D.D. Macdonald, Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Corrosion. 46 (1990) 229–242. doi:10.5006/1.3585096.

2 D.D. Macdonald, E. Sikora, G. Engelhardt, Characterizing electrochemical systems in the frequency domain, Electrochim. Acta. 43 (1998) 87–107. doi:10.1016/S0013-4686(97)00238-7.

3 M. Keddam, J.-F.-F. Lizee, C.D. Pallota, H. Takenouti, Electrochemical Behavior of Passive Iron in Acid Medium, J. Electrochem. Soc. 132 (1984) 2016. doi:10.1149/1.2116010.

4 Epelboin, I., Keddam M., Takenouti H, Inhibition de la dissolution anodique du fer en présence de certains inhibiteurs de corrosion, in: Third Eur. Symp. Corros. Inhib., Ferrara, Italy. Annali Univ. Ferrara N.S. V, Suppl. No. 5, 1970: pp. 237–251.



DESCRIPCIÓN DE LAS ESPECIES MÁS COMUNES DE HONGOS QUE APARECEN EN LAS MADERAS EN USO EN MISIONES

Elisa Alicia Bobadilla⁽¹⁾, Elizabeth Weber⁽¹⁾, Iris Figueredo⁽¹⁾, Cristina Pistsch⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidad Nacional de Misiones, Facultad de Ciencias Forestales, Instituto de Materiales de Misiones, CONICET Eldorado, Misiones, Argentina

* Correo electrónico: elisa533a@gmail.com

1. RESUMEN

Los hongos son organismos muy comunes en la naturaleza, puesto que viven prácticamente en todos los medios [1]. Desde que Robert Hartig en 1874[2]demostró que es el hongo el que genera la pudrición de la madera y no lo contrario, fueron publicados gran cantidad de manuales alrededor del mundo describiendo el efecto de estos sobre individuos en pie y principalmente aquellos árboles que se encuentran en zonas urbanas o son utilizados comúnmente en parques y jardines. El objetivo principal de este proyecto fue la determinación de la diversidad de hongos, que aparecen en las maderas en uso, tales como construcciones rurales, postes eléctricos, galpones de almacenamiento, y de otro tipo que permanecen a la intemperie. Para la caracterización de los hongos, se recolectaron muestras en una zona específica de la localidad de Eldorado, Misiones, parque Schwelmn, zona Oeste. Como estrategia de trabajo se propuso la organización de un sistema de observación y recolección de muestras a campo, basado en el protocolo sugerido por el Instituto de Botánica del Nordeste, Corrientes. Consistió en aplicar la técnica para la recolección de hongos que se desarrollan sobre maderas en uso, se requirió de los siguientes implementos: elemento punzo cortante (navaja, cuchillo o trinchete), tijeras, pala de jardinería, libreta de campo, fichas, etiquetas, bolsas de papel de aluminio y canasta. El procedimiento consistió en ubicar espacialmente al detectar un ejemplar, como primer paso se tomó nota de las condiciones es en donde se desarrolló, es decir, si se encuentra expuesta, a la intemperie, debajo de algún árbol, bajo techo, etc. Posteriormente se observó qué tipo de uso tiene la madera sobre la cual se desarrolló el organismo. Las unidades muestrales cumplían diferentes prestaciones (clavador, tirantería contigua, columna, banco, cerco, pared) Figura 1, las especies de madera encontradas fueron eucaliptus y pino, con tratamiento de pintura o barnizado. Las muestras fueron llevadas a laboratorio, para cultivo y posterior aislamiento. Para esto se han cortado pequeñas porciones de las muestras que fueron observadas bajo lupa, como primera aproximación. Como paso siguiente fueron desinfectadas en solución de hipoclorito de sodio al 10%, por espacio de 2 minutos; y se cultivaron en cajas de Petri conteniendo medio de cultivo de Nobles (extracto de Malta suplementado con cloranfenicol para evitar el crecimiento bacterial). Cada caja fue rotulada con la correspondiente identificación y fecha de cultivo. Se procedió a identificar a través de las características morfológicas, como ser crecimiento de la colonia y las estructuras de las hifas siguiendo la lista de Nobles Figura 2, lo que nos permitió identificar en la mayoría de las muestras la presencia de hongos del género ganoderma y en menor proporción de ellas, asociación con hongos del genero trametes.





Figura 1. Columna de madera, Quincho Parque Schwelmn



Figura 2. Estructura utilizada para la identificación

2. REFERENCIAS

Guzmán, G.; Mata, G.; Salmones, D.; Soto Velazco, C.; Guzmán Dávalos, L., 1993. El cultivo de los hongos comestibles.
 Luley, C. J. 2005. Wood decay fungi common to urban living trees in the Northeast and central United States. Visual Identificacion Series. Urban Forestry LLC.60 pp.

3. Nobles, M. 1964. Identification of cultures of wood-inhabiting Hymenomycetes . Research Institute, Canada Departmenl of Agriculture, Ottawa, Canada



Enzo D. Gomez^{(1,2,3)*}, Raul Zerbino^(4,5,6), Gustavo S. Duffó^(1,2,6,7)

⁽¹⁾ Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Gral. San Martin, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Instituto de Tecnología Jorge Sábato, Universidad Nacional de San Martin (ITJS – UNSAM), Gral. San Martin, Prov. de Buenos Aires.

⁽³⁾ Facultad de Ingeniería y Ciencias Agrarias, Universidad Católica Argentina (FICA – UCA), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

⁽⁴⁾ Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la investigación Tecnológica, Comisión de investigaciones científicas (LEMIT – CIC), La Plata, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

⁽⁵⁾Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de la Plata (FI – UNLP), La Plata, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

⁽⁶⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. ⁽⁷⁾ Escuela de ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martin (ECyT – UNSAM), Gral. San Martin, Prov. de

Buenos Aires, Argentina.

*Correo electrónico: enzogomez@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

La corrosión de armaduras es el principal proceso de deterioro que afecta a elementos estructurales en obras civiles. Debido a la alcalinidad del cemento hidratado (pH>12,5) las armaduras embebidas en el hormigón desarrollan una capa de óxido, denominada capa pasiva, que protege al acero de la degradación por corrosión [1,2]. El ingreso de agentes agresivos, como iones cloruros (Cl⁻) o dióxido de carbono (Co₂), hasta la posición de las armaduras puede generar la destrucción parcial (corrosión localizada) o total (corrosión generalizada) de la capa pasiva provocando el inicio de la corrosión [1,2]. Una vez iniciado el proceso de corrosión, el deterioro puede afectar de manera generalizada a toda la superficie de la armadura (contaminación con CO₂) y/o afectar regiones localidad de la superficie generando picaduras (contaminación con CL-). La velocidad con la cual el deterioro se produce está asociada a las condiciones ambientales, es decir, humedad y temperatura a la cual está sometido el elemento estructural. El desarrollo del deterioro, puede ser monitoreado a través del registro de parámetros electroquímicos que caracterizan al proceso de corrosión. El diseño de elementos flexionados de hormigón armado, como vigas o losas, asume la formación de fisuras en el hormigón, de origen mecánico, bajo cargas de servicio. Las fisuras sobre la superficie de los elementos, generalmente trasversales a la dirección de las armaduras de flexión, representan la cara visible del daño en el hormigón debido a las cargas (Figura 1). En el interior del elemento, el daño se manifiesta sobre la interface acero hormigón (IAH), extendiéndose hacia ambos lados de la posición de la fisura transversal superficial, generando diferentes grados de desvinculación entre el hormigón y el acero [3,4,5]. La presencia de fisuras representa regiones de vulnerabilidad donde el proceso de corrosión puede manifestarse con mayor facilidad. En elementos expuestos a ambientes agresivos, las fisuras actúan como canal de ingreso directo para agentes agresivos, que pueden iniciar el proceso de corrosión, desde el ambiente exterior. A su vez, el daño en la IAH les permite a los agentes agresivos ingresados extenderse sobre toda la superficie dañada del acero. El proceso de corrosión se inicia y desarrolla en el entorno de la posición de las fisuras y generando un deterioro en regiones puntuales. Dependiendo de las condiciones ambientales y la calidad del hormigón, el deterioro en el tiempo de estas regiones reduce el desempeño mecánico de los elementos estructurales.



Figura 1. Manifestación de daño mecánico [3].

El uso de fibras en el hormigón (HRF: hormigón reforzado con fibras) controla la fisuración. Aunque limita el ancho de fisuras, lo cual puede ser positivo, también aumenta su frecuencia, lo cual resulta en mayor cantidad de fisuras [5, 6]. La presencia de fibras también mejora la adherencia acero-hormigón, lo cual puede significar una mejora en las condiciones de la interface acero-hormigón. En términos de corrosión, existen resultados que insinúan mejoras en el desempeño bajo ciertas condiciones ambientales o con el uso de determinada combinación de fibras [7]. Sin embargo, aún no se conoce con claridad el impacto del uso de fibras en la corrosión de elementos fisurados ni existe una metodología para evaluar el desarrollo de la corrosión en los mismos. Para avanzar en metodologías que permitan monitorear parámetros electroquímicos, capaces de caracterizar el avance de la corrosión en armaduras y por ende el desempeño del HRF como protección contra la corrosión, es necesario adecuar instrumental y técnicas existentes, diseñados para hormigón convencional, debido a la interferencia que puede generar la utilización de fibras metálicas en ensayos electroquímicos. Además, es necesario revisar el tratamiento e interpretación de los parámetros electroquímicos, medidos durante el monitoreo, teniendo en cuenta el escenario de deterioro por corrosión que implica la presencia de fisuras sobre los elementos fisurados. Este trabajo presenta avances en la búsqueda de una metodología que permita evaluar de manera precisa el desempeño de HRF como protección contra la corrosión en armaduras de elementos estructurales fisurados. Se monitorearon elementos fisurados de HRF, expuestos a ciclos de inmersión y secado utilizando una solución con 3% de cloruros, durante 615 días y luego se expusieron las armaduras para evaluar la morfología del ataque alrededor de las fisuras. Del análisis de los resultados, se establecieron fatores de corrección, asociados a la morfología del ataque y la interferencia de las fibras de acero sobre las mediciones, para ser utilizado en el ajuste de resultados obtenidos con equipos comerciales originalmente diseñados para ser utilizados en hormigón convencional. La eficacia de los factores establecidos, y la adaptación de un sensor de corrosión, fueron validadas posteriormente a través de la evaluación de un monitoreo sobre elementos de HRF con fibras de acero en escala prototipo. Finalmente se presenta un modelo de morfología de deterioro alrededor de acero en la cercanía a las fisuras cuando el hormigón esta reforzado con fibras.

2. REFERENCIAS

1.L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedeferri, R. Polder, Corrosion of Steel in concrete. Wiley-VCH. Weinheim, 2013.

G. Duffo, S. Farina, La corrosión de estructuras de hormigón armado. Ed. Académica Española. Saarbrucken, Alemania, 2016.
 Suzuki K., Ohno Y., Srisompong S., Experimental study on internal cracking of partially prestressed concrete flexural members. Internal cracking characteristics. Journal of structural and construction engineering, 1986. 365(0):p.09–19.

4. Castel, A., Vidal, T., Francois, R., Arliguie, G., Influence of steel-concrete interface on reinforcement corrosion by chlorides. Magazine of concrete research, 2003. 55(2):p.151–159.

5. Vandewalle L., Cracking behaviour of concrete beams reinforced with a combination of ordinary reinforcement and steel fibers. Materials and Structures, 2000. 33(3):p.164–170.

6. Bischoff, P. H., Tension stiffening and cracking of steel fibre reinforced concrete. Journal of Materials in Civil Engineering, 2003. 15(2):p.174–182.

7. Berrocal, C. G., Lundgren, K., lofgren, i., Corrosion of steel bars embedded in fibre reinforced concrete under chloride attack: State of art. Cement and concrete research, 2016. 80(0):p.69–85.



PICADO DE LA ALEACIÓN AA6061 Y DE AI 99,999% EN SOLUCIÓN DILUIDA DE CLORURO

Evelina Linardi ^{(1,2)*}, Liliana Lanzani ^(1,2)

⁽¹⁾Dpto. Corrosión, Gcia. De Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Bs. As., Argentina. ⁽²⁾Instituto J. Sabato, UNSAM- Comisión Nacional de Energía Atómica, Bs. As., Argentina

*Correo Electrónico: linardi@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

En la industria nuclear, la aleación de aluminio AA6061 es utilizada en la fabricación de elementos combustibles (EC) para reactores de investigación. Al finalizar su quemado en el reactor, los EC se almacenan en piletas con agua desmineralizada a temperatura ambiente. Aunque existen controles para mantener el valor límite de la conductividad del agua ($\kappa \le 1 \mu$ S/cm), durante la operación de la planta puede ocurrir contaminación con iones cloruro [1].

En la AA6061 utilizada en la fabricación de EC en Argentina, se detectaron las siguientes fases: Mg_2Si , Si, Al_3Fe , a-(Fe,Cr,Mn)₃SiAl₁₂, β -(Fe,Cr,Mn)₂Si₂Al₉, π -(Fe,Cr,Mn)Mg₃Si₆Al₈ y TiAl₃ [2]. En agua desmineralizada o en soluciones de cloruro aireadas a potencial de circuito abierto (ECA), la reducción del oxígeno del agua sobre las partículas catódicas ricas en hierro produce un aumento localizado del pH, que provoca la disolución de la matriz creando una cavidad o trinchera alrededor de la partícula [2]. En soluciones amortiguadoras de fosfato, ftalato y acetato, que mantienen el pH en 5,5, se inhibe la alcalinización localizada [1].

El objetivo del presente trabajo es evaluar si las trincheras alrededor de los intermetálicos ricos en hierro facilitan el ataque localizado por cloruros en un medio similar al de las piletas de almacenamiento: agua con baja concentración de cloruro, aireada naturalmente y a temperatura ambiente. Para la AA6061 se realizaron curvas de polarización anódicas potenciocinéticas desde el ECA a una velocidad de 0,167mV/s en solución de NaCl 0,001 M tanto aireada naturalmente como desaireada por burbujeo de nitrógeno. Se utilizó un electrodo de calomel saturado como referencia (ECS, E=+0,242V_{ENH}). El comportamiento del Al 99,999% (Al5N) se estudió con fines comparativos. El Al5N se ensayó además en una solución desaireada de AlCl₃ saturado con agitación a temperatura ambiente. Debido a que los valores del E_{CA} y el E_P obtenidos en soluciones diluidas presentan bastante dispersión, se utilizó una técnica estadística para su análisis: el Test de Hipótesis. Se prepararon probetas de AA6061 de un único recorte sobrante de la fabricación de un EC (sin material fisil). Las probetas de Al5N se obtuvieron de una placa de Goodfellow. Todas las probetas se pulieron a espejo 20 horas antes de la medición, y se mantuvieron expuestas al aire. Para cada material en cada solución aireada o desaireada, se realizaron 10 curvas de polarización haciendo un total de 40. De cada curva se obtuvieron los E_{CA} y E_P. Para cada grupo de 10 mediciones se calculó el valor medio y la desviación estándar del E_{CA}y del E_P. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Para un nivel de significancia (a) de 0,05, comparando los E_{CA} de la AA6061 con los del Al5N, se concluye que los valores son siempre diferentes tanto para medio aireado como desaireado. Esta diferencia está relacionada con la presencia de partículas catódicas en la aleación AA6061, lo cual aumenta el área de las reacciones catódicas de reducción de oxígeno e/o hidrógeno desplazando el E_{CA} de la AA6061 hacia valores más nobles que los E_{CA} del Al5N. En acuerdo con la literatura los valores de EP para el Al5N son iguales en solución aireada y desaireada, mientras que para AA6061 el EP en medio aireado es ~100 mV menor que el Ep en la solución desaireada (Ver Tabla 1).



Conclusión Test

de Hipótesis Ec4 ^{AISN} ≠ Ec4 ^{AA6061}

 $E_{CA}^{Al3N} \neq E_{CA}^{AA6061}$

Análisis de los E_{CA}

ECA AA6061

(mV_{ECS})

-1194 ± 84-

-1382 ± 23

ECA AI5N

(mVECS)

-1557 ± 58

-1600 ± 23

Medio

Aireado

Desaireado

	And	Análisis de los E _P				
Metal	Ep (mV _{ECS}) Aireado	Ep (mV _{ECS}) Desaireado	Conclusión Test de Hipótesis			
AI5N	-378 ± 59	-342 ± 69	$Ep^{AIR} = Ep^{DESAIR}$			
AA6061	-462 ± 19	-366±38	$Ep^{AIR} \neq Ep^{DESAIR}$			

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Tabla 1. Valores de los E_{CA} y E_P y resultados según el Test de Hipótesis.

Luego de los ensayos, mediante MEB se detectó la formación de trincheras alrededor de partículas de Al₃Fe y α/β-Al-Fe-Si únicamente en las probetas de AA6061 polarizadas en cloruro aireado. La profundidad de estas cavidades se midió por perfilometría óptica, obteniendo un valor promedio de (1±0,1)µm [1]. La diferencia de 100 mV entre los valores de Ep para la aleación AA6061 en medio aireado y desaireado puede explicarse aplicando el modelo de acidificación localizada [3]. Galvele postula que existe un valor x \cdot i crítico por encima del cual aumenta la acidificación dentro de la picadura, donde "x" es la profundidad de la picadura en (cm) e "i" la densidad de corriente en (A/cm²) circulando en la picadura. Luego, el EP puede expresarse mediante la ecuación: $Ep = Ec^* + h + DAE + Einh$, siendo: Ec^* el potencial de corrosión en una solución de composición semejante a la que existe en el interior de una picadura (en este caso AlCl, saturado), h el sobrepotencial necesario para alcanzar el valor de x·i crítico; DÆel potencial eléctrico inducido por la migración del anión agresivo hacia el fondo de la picadura; Einh el potencial adicional debido a inhibidores. Para aluminio a pH=5 el parámetro x \cdot i @1 \cdot 10⁻⁶ A/cm; como la corriente "i" dentro de las picaduras alcanza valores de $0,3 \text{ A/cm}^2$, la profundidad de la picadura es $x=3\cdot10^{-6}$ cm. Este valor del camino de difusión "x" coincide con la profundidad de los defectos presentes en el óxido de aluminio. De la curva de polarización de Al5N en AlCl₃ saturado se obtuvo el Ec*@-973mV_{ECS}. El valor de hP=180 mV se determinó como el sobrepotencial a aplicar para obtener una densidad de corriente i=0,3 A/cm², siendo DÆ =219 mV para una solución de 0,001M NaCl [3]. Reemplazando estos valores en la ecuación del $Ep = -973 mV_{ECS} +$ $180 \text{ mV} + 219 \text{ mV} = -574 \text{ mV}_{ECS}$. Este Ep calculado está en buen acuerdo con el Ep experimental obtenido por Galvele para Al5N en NaCl 0,001M [1,3]. Los valores más elevados de Ep para Al5N obtenidos en el presente trabajo se deben al método potenciocinético aplicado y concuerdan con los Ep informados en la bibliografía y determinados mediante la misma técnica [1]. Como no se encontraron diferencias significativas entre el EP del Al5N y el EP de la AA6061 en solución desaireada, se infiere que para ambos materiales, el picado se inicia en defectos del óxido del orden de x= $3 \cdot 10^{-6}$ cm. En el caso del EP para la AA6061 en cloruro aireado, se sabe que el ataque alcalino comienza al potencial de circuito abierto (E_{CA}) produciendo trincheras de 10⁴ cm (1 μ m) de profundidad. Para este caso el camino de difusión es x=10⁻⁴ cm, por lo que el x·i crítico $(1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm})$ se alcanzará para una densidad de corriente menor i ~ 10^{-2} A/cm^2 . En la curva de polarización de A15N en AlCl₃ saturado, se debe aplicar un sobrepotencial h_T =138 mV para lograr esta densidad de corriente. Entonces, la diferencia entre los sobrepotenciales necesarios para generar picaduras en los defectos del óxido (h_p) y en las trincheras (h_t) resulta (h_t - h_p)=-42 mV, valor cercano a la diferencia $(Ep_{Air}-Ep_{Desair})=-100 \text{ mV}$ para AA6061.

En este trabajo se ha demostrado que la presencia de partículas catódicas de Al₃Fe y a/β -Al-Fe-Si aumentan la susceptibilidad al picado de la aleación AA6061 en medios aireados diluidos en cloruros.

2. REFERENCIAS

1.Linardi, E., Lanzani, L., Pitting behavior of the AA6061 alloy and Al5N in a diluted chloride solution. Mater. Corros., 2021. 72: p. 1-13.

2. Rodriguez, S., Silva E., Haddad Andalaf, R., Lanzani, L., Efecto de segundas fases en la corrosión de la aleación Aa6061 de combustibles nucleares en agua de alta pureza., en: Jornadas SAM/CONAMET/Simposio Materia 2003, Ref: 06-46, p. 585-588. 3. Galvele, J., Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals, J. Electrochem. Soc. 1976.123: p. 464–474.



(

Ana Forte Giacobone ^{(1,3)*}, Evelina Linardi ^(2,3)

⁽¹⁾ Dpto. Radiobiologia, Comisión Nacional de Energía Atómica, Bs. As., Argentina.
 ⁽²⁾ Dpto. Corrosión, Gcia. De Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Bs. As., Argentina.
 ⁽³⁾ Dpto. Ingeniería, Universidad Nacional de Tres de Febrero, Sáenz Peña, Bs. As., Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): forte@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Los elementos combustibles (EC) utilizados en reactores nucleares experimentales en Argentina están fabricados con la aleación de aluminio AA6061. Actualmente la estrategia de gestión de los EC gastados consiste en almacenarlos en piletas con agua desmineralizada a temperatura ambiente, hasta tanto se realice la disposición final. Tanto durante la operación como en el almacenamiento, que en algunos casos ha llegado a los 40 años [1,2], pueden ocurrir distintos fenómenos de degradación en los materiales de los EC y de la instalación, a saber: picado, formación de rendijas, corrosión por formación de pares galvánicos con materiales incompatibles, corrosión inducida por microorganismos (MIC), o combinaciones de ellos. Dichos procesos pueden ser inducidos o agravados por iones agresivos en el agua, siendo el cloruro el más usual [3].

Si bien el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) recomienda en sus buenas prácticas [4] que la conductividad del agua de almacenamiento no supere 1 μ S/cm y que la concentración de cloruros sea igual o menor a 0,1 ppm (lo que equivale a 2,8·10⁻⁶M), se han informado concentraciones de cloruros en algunos sitios de almacenamiento del orden de 20 ppm (0,56·10⁻³M) [1].Por otra parte, es sabido que la AA6061 es susceptible a la corrosión bajo depósito inducida por microorganismos (MIC) [5,6]. A su vez, el peróxido de hidrógeno ha sido propuesto como estrategia de mitigación para MIC en instalaciones de combustibles nucleares gastados: un informe menciona que una concentración de 25 ppm (0,00075 M) sería efectiva para eliminar la actividad microbiana pudiendo ser utilizado para remoción del biofilm sin ataque corrosivo en el aluminio [1].

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en la aleación AA6061 en los casos en que el agua se encuentre en la condición óptima de k=0,5 µS/cm, o en el caso que haya ocurrido una contaminación con iones cloruro de concentración ~0,001M (= 36 ppm). Además, se pretende determinar cuál es la concentración máxima de peróxido de hidrógeno que podría emplearse como biocida en presencia de Aa6061.

Para los ensayos se utilizaron probetas de AA6061 extraídas de remanentes, sin material físil, de la fabricación de EC para reactores experimentales. Se realizaron ensayos de inmersión y de polarización de probetas de AA6061 en dos condiciones superficiales: pulido a espejo con pasta de diamante de 3µm, y decapadas en solución de NaOH 10%. Los ensayos de inmersión tuvieron una duración de 7 días a temperatura ambiente en condiciones de esterilidad, a fin de evitar posibles efectos de MIC, y el potencial consumo de peróxido de hidrógeno por parte de los microorganismos. Ambos tipos de ensayos se realizaron en las soluciones detalladas en la siguiente tabla:



Al finalizar los ensayos, las probetas se observaron por microscopía óptica (MO), en algunos casos seguido por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Los resultados de los ensayos de inmersión en agua de alta pureza indican que en la solución 0,0015 M de H₂O₂ no se produce daño significativo en el material, mientras que en la solución 0,003 M se observó crecimiento de óxido de manera inhomogénea. Por otra parte, en presencia de NaCl 0,001 M y en la mezcla NaCl 0,001 M + H₂O₂ 0,0015 M la cantidad de óxido detectado fue similar, mientras que para NaCl $0,001 \text{ M} + \text{H}_2\text{O}_2 0,003 \text{ M}$ el crecimiento de óxido fue de mayor magnitud. Estos resultados fueron consistentes para ambas terminaciones superficiales ensayadas.

Las curvas de polarización muestran que un aumento en la concentración de H₂O₂ desplaza el potencial de circuito abierto (E_{CA}) hacia valores más activos con respecto al valor en solución de NaCl 0,001 M. Por otra parte, el incremento en la concentración de peróxido hasta 0,0015 M no influye en el Ep, mientras que para 0,003 M se observa que aumenta levemente la susceptibilidad al picado en la AA6061. En la tabla siguiente se resumen los valores obtenidos de E_{CA} y E_p para las curvas realizadas en probetas pulidas a espejo:

Solución	$E_{CA}(V_{ECS})$	$E_P(V_{ECS})$
NaCl 0,001M	-1,035	-0,460
$NaCl 0,001M + H_2O_2 0,0015 M$	-0,730	-0,440
$NaCl 0,001M + H_2O_2 0,003 M$	-0,580	-0,560

Los resultados de los ensayos de inmersión y de polarización fueron consistentes para ambos tipos de terminación superficial. Si bien son necesarios más ensayos para determinar la concentración máxima segura de peróxido de hidrógeno a utilizar en presencia de AA6061, los resultados obtenidos hasta el momento permiten concluir que la misma se encuentra entre 0,0015 y 0,003 M aún en presencia de elevados niveles de cloruro.

2. REFERENCIAS

1. Howell, J. P., Criteria for Corrosion Protection of Aluminum-Clad Spent Nuclear Fuel in Interim Storage, Report WSRC-MS-99-00601 Westinghouse Savannah River Company, South Carolina, 2000.

2. Linardi, E., Haddad, R., Corrosion surveillance program of MTR-type fuel elements in wet storage sites in Argentina. 22nd Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Munich, 2018.

3. Szklarska-Smialowska, Z., Piting corrosion of aluminum, Corr. Sci. 1999. 41: p. 1743-1767.

4. International Atomic Energy Agency, Good Practices for Water Quality Management in Research Reactors and Spent Fuel Storage Facilities. IAEA Nuclear Energy Series NP-T-5.2, Vienna, 2011. 5. Forte Giacobone, A. F., Rodriguez S.A., Burkart A.L. Pizarro R. A., Microbiological induced corrosion of AA6061 nuclear

alloy in high diluted media by Bacillus cereus RE 10, Int. Biodeter Biodegr. 65 (2011) 1161-1168.

6. Linardi, E., Flores, M., Ratner, M., Oppezzo, O., Forte Giacobone, A. F., Tracking microbiologically induced corrosion in a spent fuel elements storage pool. 22nd Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM), Munich, 2018.



ESTUDIO DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSION INTERGRANULAR DEL ACERO INOXIDABLE SUPERAUSTENITCO 22Cr-20Ni-5Mo ESTABILIZADO CON Nb

J. Ramírez^(a), M. Berrio^(a), M. Alvarado^(b), A. Oñate^(a), M. F. Melendrez^(a), y D. Rojas^(a)

^(a) Grupo Interdisciplinario de Nanocompuestos Avanzados (GINA). Departamento de Ingeniería de Materiales (DIMAT), Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

^(b) Laboratorio de Materiales Funcionales, Departamento de Fisica Aplicada, Escuela de Ciencias e Ingeniería, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

*Correo Electrónico: jesusramirez@udec.cl

1. RESUMEN

Los aceros inoxidables súper austeníticos han sido estudiados ampliamente en condiciones extremas de trabajo en la industria química, nuclear, gaseoductos, tuberías, sistemas de desalinización, petroquímicos, de pulpa y papel, ambientes marinos, entre otros [1-4]. Los aceros súper austeníticos poseen altas concentraciones de elementos como Ni, Mn, Mo y Cr [5-7]. Particularmente, el acero inoxidable 254SMO contiene cantidades sustanciales de Cr $(19,5 \sim 20,5\% \text{ en peso})$, Ni $(17,5 \sim 18,5\% \text{ en peso})$ y Mo $(6,0 \sim 6,5\% \text{ en peso})$, N $(0.18 \sim 0.25\% \text{ en peso})$ peso) v Cu $(0.5 \sim 1.0\%$ en peso) [5]. Estos elementos de aleación lo posicionan como un excelente material para uso en ambientes altamente corrosivos va que presentan una alta temperatura crítica de picado (CPT) [6]. Sin embargo, las altas concentraciones de estos aleantes genera la precipitación de fases secundarias, tales como carburos de Cr y fases intermetálicas cuando el metal es sometido a temperaturas elevadas (550-1050 °C), fenómeno conocido como sensibilización [2]. Bajo estas condiciones, los átomos de C, Cr y Mo difunden dentro de la matriz austenítica hacia los límites de grano, formando compuestos ricos en Cr y Mo. Estos precipitados concentran el Cr y Mo promoviendo un sector empobrecido en Cr en las zonas adyacentes a los precipitados [7]. Dichas fases comprometen las propiedades químicas y mecánicas de los aceros super austeníticos, haciéndolos susceptibles a la corrosión localizada, en especial a la corrosión intergranular (IGC). Por lo tanto, es necesario la aplicación de mecanismos para contrarrestar la precipitación de compuestos ricos en Cr. Uno de los mecanismos para disminuir el contenido de C en la matriz es la adición de elementos estabilizadores (Nb, Ti, V), ya que aumenta la resistencia a la IGC y corrosión por picadura durante el proceso de envejecimiento. En este trabajo se produjo un acero inoxidable super austenítico 22Cr-20Ni-5Mo estabilizado con Nb, sometido a tratamiento termomecánico del 50% de reducción y recocido de solubilización a dos diferentes temperaturas (1120° y 1180°C) con la finalidad de disolver fases intermetálicas desfavorables. Se evaluó el efecto de las temperaturas de los tratamientos térmicos aplicados sobre la susceptibilidad a la corrosión intergranular. La susceptibilidad de la corrosión intergranular fue evaluada mediante el método de doble potencial de reactivación potenciocinética electroquímica (DL-EPR) para los dos tratamientos térmicos aplicados (T1 y T2). Las pruebas de DL-EPR se realizaron en solución de una mezcla de 2M H₂SO₄ + 0.01M KSCN y 2M HCl. Además, se realizó la caracterización microestructural mediante microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (SEM) con espectroscopía de dispersión de energía (EDS), difracción de rayos X (XRD) y microscopía de fuerza de sonda Kelvin (SKFPM). Los resultados mediante DL-EPR permitieron determinar el grado de sensibilización del acero inoxidable superaustenítico a las dos temperaturas de tratamientos térmicos aplicados y compararla con un el acero comercial 254SMO. Asimismo, permitió determinar el posible mecanismo de corrosión intergranular y caracterizar con éxito la relación entre la microestructura-susceptibilidad a la corrosión intergranular del 22Cr-20Ni-5Mo (Figura 1).



(

Figura 1. Relación entre microestructura-susceptibilidad a la corrosión intergranular del 22Cr-20Ni-5Mo. a) DL-EPR SASST1, b) MOP SASSNbT1, c) DL-EPR SASSNbT2, d) MOP SASSNbT2, e) DL-EPR 254smo, f) MOP 254smo

2. REFERENCIAS

1.T. Koutsoukis, A. Redjaïmia, G. Fourlaris, Phase transformations and mechanical properties in heat treated superaustenitic stainless steels, Mater. Sci. Eng. A. 561 (2013) 477–485. https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.10.066.

2. A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, M. Carboneras, R. Arrabal, Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels, Acta Mater. 55 (2007) 2239–2251. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.11.021.

3. S. Zhang, Z. Jiang, H. Li, H. Feng, B. Zhang, Detection of susceptibility to intergranular corrosion of aged super austenitic stainless steel S32654 by a modified electrochemical potentiokinetic reactivation method, J. Alloys Compd. 695 (2017) 3083–3093. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.342.

4. Y.Z. Li, X. Wang, G.A. Zhang, Corrosion behaviour of 13Cr stainless steel under stress and crevice in 3.5 wt.% NaCl solution, Corros. Sci. 163 (2020).

5. F. Ge, L. Wang, Y. Dou, J. Wei, L. Cheng, X. Wang, Z. Cui, Elucidating the passivation kinetics and surface film chemistry of 254SMO stainless steel for chimney construction in simulated desulfurized flue gas condensates, Constr. Build. Mater. 285 (2021) 122905. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122905.

6. C. Mendibide, C. Duret-Thual, Determination of the critical pitting temperature of corrosion resistant alloys in H2S containing environments, Corros. Sci. 142 (2018) 56–65. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.07.003.

7. M. Javidi, S. Mohammad, S.M.S. Haghshenas, M.H. Shariat, CO2 corrosion behavior of sensitized 304 and 316 austenitic stainless steels in 3.5 wt.% NaCl solution and presence of H2S, Corros. Sci. 163 (2020) 108230.

https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108230



EFECTO DE LA ADICIÓN DE Ce, Nb, V Y Ti EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA EN ACEROS INOXIDABLES SUPERAUSTENÍTICOS.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

J. Ramírez^(a), F. Zúñiga^(a), M. Alvarado^(b), C. Medina^(c), A. Oñate^(a), M. F. Melendrez^(a), y D. Rojas^(a)

^(a) Grupo Interdisciplinario de Nanocompuestos Avanzados (GINA). Departamento de Ingeniería de Materiales (DIMAT), Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

(b) Laboratorio de Materiales Funcionales, Departamento de Física Aplicada, Escuela de Ciencias e Ingeniería, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

^(c) Laboratorio de Materiales Compuestos. Departamento de Ingeniería de Mecánica (DIM), Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

*Correo Electrónico: jesusramirez@udec.cl

1. RESUMEN

En la última década el consumo de energía y agua a nivel mundial ha crecido de manera exponencial por las grandes demandas industriales y el aumento de la población [1]. En la actualidad el 80% de la producción mundial de energía se basa en la transformación de combustibles fósiles y se espera que continúe siendo la principal fuente de energía en los próximos 30 años [2-3]. La principal consecuencia en la producción de energía en base a la quema de recursos no renovables (carbón, petróleo, gas) es que generan altas emisiones de gases invernadero (CO₂, NOX). Siendo para el 2019 alrededor de los 33-38 GT de CO₂, contribuyendo en forma relevante al calentamiento global, destrucción de la capa de ozono y a la disminución de reservas de agua dulce [4]. En los últimos años han ocurrido grandes avances en la producción de energía limpia a partir de energías renovables no convencionales tales como eólica, hídrica, biomasa, solar entre otras. La energía solar es una fuente potencial debido a las altas radiaciones que llegan a la tierra en el orden 1.8×10^5 TW en un año. Es decir, es el recurso energético más abundante en el planeta y no genera gases de efectos invernadero [5-6]. La energía solar concentrada (CSP) con almacenamiento de energía térmica (TES) es una opción muy atractiva para la aplicación a gran escala, dado que permite el almacenamiento de energía para producir electricidad con alta eficiencia y menor impacto ambiental. Sin embargo, la eficiencia de estos sistemas de almacenamiento de energía depende de la capacidad y resistencia del material estructural. Dado que parte del sistema de almacenamiento (tanques, válvulas, receptor) y de distribución (tuberías) están expuestos a condiciones agresivas cíclicas como: sal solar (NaNO, +KNO₃), impurezas de cloruros, humedad, altas temperaturas y ciclos térmicos (290 y 550°C), generando un deterioro acelerado del material por el efecto sinérgico ocasionado por la termofluencia- corrosión. Los aceros inoxidables austeníticos han sido estudiados como material estructural para las plantas de energía solar, pero el efecto combinado de altas temperaturas y exposición a sal solar desmejora sus propiedades mecánicas y de corrosión. Por lo cual, es necesario el estudio de aceros inoxidables superausteníticos ya que estos presentan alta resistencia a la corrosión, soldabilidad y amplio rango de temperaturas en las que la fase austenita es estable. Este tipo de acero se ha empleado ampliamente en tubos de hornos de craqueo de etileno, turbinas de gas y centrales eléctricas ultrasupercríticas para mejorar la resistencia a la tenacidad, la oxidación y la fluencia. En este trabajo se fabricaron dos aceros inoxidables superausteníticos con la adición de Ce, Nb, V y Ti (A1, A2). La Tabla 1 muestra las composiciones químicas de las aleaciones. Ambas aleaciones fueron sometidas a tratamiento termomecánicos del 50% de reducción y recocido de solubilización a temperatura de 1150°C. Los tratamientos térmicos aplicados fueron realizados con el fin de generar precipitados MX (donde M: Nb, V, Ti y X: C o N) que permitan realizar el reforzamiento por precipitación disminuyendo la proporción de carburos de cromo y evitando la formación de fase sigma. Se



evaluó el efecto de la adición de Ce, Nb, V y Ti sobre la microestructura, propiedades mecánicas y de corrosión a alta temperatura. La caracterización microestructural inicial y final fue realizada mediante microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (SEM) con espectroscopía de dispersión de energía (EDS), difracción de rayos X (XRD) y microscopia de fuerza de sonda Kelvin (SKFPM). Asimismo, se determinaron las propiedades mecánicas de termofluencia, tracción y dureza. Igualmente se estudió la cinética de corrosión a alta temperatura de las aleaciones a 800°C y la obtenida mediante la exposición en sales fundidas a 550°C, determinándose mediante métodos gravimétricos de perdida y ganancia de masa y caracterizándose los productos de corrosión mediante SEM. Los resultados obtenidos de la exposición a alta temperatura permitieron determinar la cinética de corrosión y cuál de las dos aleaciones tiene mayor resistencia. Mientras los ensayos mecánicos determinaron propiedades mecánicas similares en las dos aleaciones inoxidables producidos. Sin embargo, la microestructura antes de aplicar los tratamientos térmicos muestra diferencias sustanciales en los límites de granos, observando en la aleación que contiene Ce refinamiento de los granos y formas más redondeados (Figura 1).

lementos	Cr	Ni	Mo	С	V	Ti	Ce	Fe
Al	27.330	18.80	1.990	0.080	0.099	0.016	0	Bal
A2	27.440	20.180	1.690	0.088	0.371	0.016	0.015	Bal
		500 µm	B	に行きた	100 µm	1		
			and and		1433 A	1 C	-	

Tabla 1. Composición química de las aleaciones diseñadas.

Figura 1. Microestructura de colada de los aceros inoxidables superausteníticos A1 y A2. a) MOP A1a 500μm, b) MOP A1a 100μm, c) SEM A1a 10μm, d) MOP A2 a 500μm, e) MOP A2 a 100μm, f) SEM A2 a 10μm,

2. REFERENCIAS

1.A. Al-Alili, Y. Hwang, R. Radermacher, Review of solar thermal air conditioning technologies, Int. J. Refrig. 39 (2014) 4–22. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.11.028.

2. REN21, Renewables 2020 Global Status Report, 2020. http://www.ren21.net/resources/publications/.

3. E. MacArthur, How the Circular Economy Tackles Climate Change, Mater. Econ. (2019) 59.

4. M.Crippa, G. Oreggioni, D. Guizzardi, M. Muntean, E. Schaaf, E. Solazzo, F. Monforti-Ferrario, J. Olivier, JRC science for policy report Fossil CO2 & GHG emissions of all world countries, (2019) 1-244. https://doi.org/10.2760/56420.

5. A. Vasu, F.Y. Hagos, M.M. Noor, R. Mamat, W.H. Azmi, A.A. Abdullah, T.K. Ibrahim, Corrosion effect of phase change materials in solar thermal energy storage application, Renew. Sustain. Energy Rev. 76 (2017) 19–33.

https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.018.

6. Z. Zheng, S. Wang, J. Long, J. Wang, K. Zheng, Effect of rare earth elements on high temperature oxidation behaviour of austenitic steel, Corros. Sci. 164 (2020) 108359. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108359.



CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE DIFERENTES MATERIALES METÁLICOS EN CONTACTO CON YESO

Jhon E. Torres-Ramírez^{(1)*}, Gustavo S. Duffó^(1,2,3,4) y Silvia B. Farina^(1,3,4)

⁽¹⁾Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) San Martin Argentina.
 ⁽²⁾Instituto Sabato, Univ. Nac. De San Martín, San Martin, Argentina.
 ⁽³⁾Escuela de Ciencia y Tecnología, Univ. Nac. De San Martín, San Martín, Argentina.
 ⁽⁴⁾Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Materiales, San Martín, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): jtorram@gmail.com

1. RESUMEN

El yeso es uno de los materiales más usados en el área de la construcción debido a sus propiedades fisicoquímicas, versatilidad, abundancia, fácil procesamiento y bajo costo. Este material no solo es usado para realizar acabados de interiores y/o de mampostería, sino que también es empleado como materia prima para desarrollos tecnológicos que lo involucran como aislante térmico, aislante acústico, regulador de temperatura y humedad, y en aplicaciones donde se requiere resistencia al fuego [1-6]. El yeso es un material formado por sulfato de calcio deshidratado (CaSO4.1/2H₂O) que cristaliza y endurece rápidamente al entrar en contacto con agua. Debido a las reacciones químicas entre el yeso y el agua, en el interior del material se alcanzan valores de pH cercanos a la neutralidad y, en combinación con un alto porcentaje de humedad, se genera un ambiente altamente corrosivo que favorece la degradación de los materiales metálicos que están en contacto con el yeso [1]. El objetivo de este trabajo es caracterizar el comportamiento electroquímico y corrosivo de diferentes materiales metálicos empleados en la industria de la construcción (acero al carbono SAE/AISI 1040 - AC, acero inoxidable AISI 304 - SS, acero galvanizado - AG y cobre - Cu) embebidos en yeso y sometidos a diversas condiciones ambientales de humedad (humedad de laboratorio y alto porcentaje de humedad) y a distintos procesos de secado. En este trabajo se fabricaron probetas de yeso, según indicaciones de la norma UNE 102.031 [7], con tres relaciones de agua/yeso diferentes (0.9, 1 y 1,1) y conteniendo cada probeta 4 barras idénticas identificadas como A, B, C y D. La caracterización electroquímica se realizó mediante la medición del potencial a circuito abierto y el trazado de curvas de polarización potenciodinámicas (CPP).

De los resultados obtenidos se encontró que, en términos generales, el ambiente de exposición con alto grado de humedad (98%) es un medio altamente corrosivo en comparación a lo obtenido en el ambiente más seco, debido a que la humedad es requisito fundamental para que se lleven a cabo las reacciones electroquímicas involucradas. Por otro lado, de los aceros evaluados, el AC fue el material que peor comportamiento tuvo frente a la corrosión, puesto que a pHs cercanos a la neutralidad no se favorece la formación de óxidos que pasivan y protegen el material (ver figura 1 en donde se muestra, como ejemplo, las CPPs obtenidas para todos los materiales en el ambiente sin secado previo de las probetas, con relación agua/yeso de 1,1 y expuesto a un ambiente altamente húmedo). Los aceros SS y AG presentan mayor resistencia debido a la influencia que tienen los elementos aleantes y el recubrimiento de Zn, respectivamente. El Cu fue el metal más resistente de los cuatro materiales estudiados, debido a la formación de óxidos de cobre estables en la superficie del metal que lo protegen. Finalmente, el proceso de secado de las probetas no fue un factor determinante en la degradación de los materiales, puesto que con el secado se elimina un gran porcentaje de la humedad de las probetas, pero el yeso puede absorber nuevamente esa humedad del ambiente de exposición.



Figura 1. Curvas de polarización potenciodinámicas medidas en condiciones de relación agua/yeso 1,1, sin secado, para los materiales: (a) Acero al carbono, (b) acero inoxidable, (c) cobre y (d) acero galvanizado.

2. REFERENCIAS

1.M. Gómez, C. Andrade. Corrosión del acero desnudo y galvanizado en yeso. Materiales de construcción, 1988. 38 p. 5-20. 2. M. Carsana, E. Marra, L. Bertolini. Corrosion behaviour of metal inserts in simulated ancient masonry mortars. Construction and Building Materials, 2015. 95 p. 457-466.

3. U. Nürnberger. Corrosion of metals in contact with mineral building materials, Otto-Graf-J, 2001. 12 p. 69-80.

4. A. J. Lewry, J. Williamson. The setting of gypsum plaster Part I The hydration of calcium sulphate hemihydrat. Journal of Materials Science, 1994. Vol. 29, p. 5279–5284.

5. M. Singh, M. Garg. Retarding action of various chemicals on setting and hardening characteristics of gypsum plaster at different pH. Cement and Concrete Research, 1997. Vol. 27 p. 947-950.

6. R. H. Geraldo, S. M. M. Pinheiro, J. S. Silva, H. M. Andrade, J. D.weck, J. P. Gonçalves, G. Camarinia. Gypsum plaster waste recycling: A potential environmental and industrial solution. Journal of Cleaner Production, 2017. Vol. 164, p. 288-300.

7. UNE 102031:1982, Yesos y escayolas de construcción. Métodos de ensayos físicos y mecánicos. UNE Normalización Española, 1982.



MECANISMO DE CORROSIÓN INDUCIDA POR CARBONATACIÓN EN ACERO AL CARBONO

J. I. Carricondo^{(1,2)*}, E. D. Gomez^(1,2), S. B. Farina^(1,2,3) y G. S. Duffó^(1,2,3,4)

⁽¹⁾ Depto. de Corrosión - Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)

⁽²⁾ Instituto de Tecnología J. Sábato – Univ. Nac. de Gral San Martin. (UNSAM)

⁽³⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET)

(4) Escuela de Ciencia y Tecnología - Univ. Nac. de Gral. San Martín (UNSAM)

* Correo electrónico: juancarricondo@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

El proceso de corrosión de barras de acero inducida por la carbonatación de estructuras de hormigón ha sido estudiado durante por lo menos 40 años. Diversos enfoques sobre los mecanismos involucrados buscaron explicar la cinética del proceso [1]. A partir de la medición de parámetros electroquímicos se abordó la influencia de la resistividad de la matriz de poros (electrolito) y la disponibilidad de O₂ en el proceso de corrosión. En particular, se ha considerado que el mecanismo que controla el proceso podría ser la resistividad, conocido como control óhmico. De esta manera se enfocaron en las variaciones de la resistividad de la matriz de poros como factor controlante de la conducción iónica necesaria para el proceso de corrosión, mecanismo que se probó incorrecto [2]. Luego, Glass et al. [3] propusieron el mecanismo de control anódico-resistivo, donde la reacción anódica (disolución del Fe) estaría controlada por la resistividad mientras que el proceso de corrosión estaría bajo control anódico; de esta forma la resistividad del mortero afectaría más a la reacción anódica que a la reacción catódica (reducción del O2 disponible). Luego, se propuso la disponibilidad de electrolito en la superficie de la barra como un factor controlante del proceso de corrosión, siendo determinante en este sentido el grado de porosidad del mortero y la saturación de sus poros, involucrando la humedad relativa (HR) del ambiente [4,5].

Con el presente trabajo se buscó contribuir a la discusión sobre el mecanismo de corrosión inducida por carbonatación estudiando el proceso a partir de barras de acero al carbono en estado activo dentro de probetas de mortero en diferentes ambientes. Se buscó simular condiciones de exposición habituales de estructuras de hormigón armado, considerándose 4 casos: interior (LAB), humedad 98% (H98), sumergido en agua (SH₂O), y alternado H₂O-Interior (AH₂O). Una vez que las probetas se encontraron en los diferentes ambientes, se midieron diversos parámetros electroquímicos cada 15 días durante un período de 815 días: velocidad de corrosión (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), flujo de oxígeno (iO₂) y resistividad del mortero (ρ). En la Fig. 1 se presentan la evolución de icorr y de iO₂ a lo largo de los 815 días de <u>un</u>medición.



Figura 1. Dos de los parámetros electroquímicos monitoreados durante 815 días: (a) densidad de corriente de corrosión y (b) disponibilidad de oxígeno.

A partir de las diferencias entre los resultados presentados en la literatura y los obtenidos en el presente trabajo se propone que tanto de la disponibilidad de O_2 como los productos de corrosión influyen en el proceso de corrosión. Por un lado, la disponibilidad de O_2 ha sido señalada en diversos trabajos como controlante del proceso de corrosión en barras de refuerzo en estructuras de hormigón [5]; en estructuras sumergidas o ambientes con HR elevadas se satura la solución de poros, dificultando la difusión de O_2 y con ello disminuyendo el valor de icorr. Sin embargo, al observar los datos de i O_2 y de icorr obtenidos se presenta una disminución continua de la disponibilidad de O_2 para el caso SH₂O junto con un aumento sostenido de icorr a lo largo del tiempo, lo que se contrapone con el mecanismo de la escasez de O_2 como limitante del proceso de corrosión. En este caso el aumento sostenido de icorr muestra que se está llevando a cabo una reacción catódica que posibilita el proceso de corrosión, pero que no podría ser medida mediante la metodología empleada para indicar la disponibilidad de O_2 . En cuanto al ambiente AH₂O, donde se presentan ciclos de inmersión y secado de las probetas, al formarse diferentes capas de óxido en la superfície del acero al carbono se posibilitaría un mecanismo de disolución-precipitación de óxidos no protectores intervinientes en el proceso de corrosión [6,7].

A su vez, no se encontraron relaciones entre Ecorr y ρ con icorr, por lo que la medición directa de la densidad de corriente de corrosión sigue siendo el parámetro que mejor representa el estado de la barra de refuerzo desde el punto de vista de la corrosión.

2. REFERENCIAS

1.Stefanoni, M., Angst, U., & Elsener, B., Corrosion rate of carbon steel in carbonated concrete – A critical review. Cement and Concrete Research, 2017,103, p. 35–48.

2. Feliu S., Gonzalez J.A., Feliu S., Andrade C., Relationship between conductivity of concrete and corrosion of reinforcing bars, Br. Corros. J. 24 (3), 1989, p.195–198.

3. G.K. Glass, C.L. Page, N.R. Short, Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars, Corros. Sci. 32 (1991) 1283–1294.

 Stefanoni, M. (2018). The corrosion of steel in near-neutral porous media - Corrosion rate in carbonated concrete. ETH Zurich.
 Raupach, M. (1996). Investigations on the influence of oxygen on corrosion of steel in concrete - Part I. Materials and Structures, Vol.29, pp. 174-184.

6. Choudhary, S., Garg, A., and Mondal, K. (2016). Relation Between Open Circuit Potential and Polarization Resistance with Rust and Corrosion Monitoring of Mild Steel. Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 25, no. 7, pp. 2969–2976.

7. G.S Duffó, W Morris, I Raspini, C Saragovi, A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years, Corrosion Science, Volume 46, Issue 9, 2004, Pages 2143-2157, ISSN 0010-938X.

ESTUDIO DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN LOCALIZADA, POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE PPT, EN SOLDADURAS GTAW DE UN ACERO AL6XN®

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

J. M. Echarri¹, C.A. Gervasi^{2,3}, P.D. Bilmes¹, C.L. Llorente^{1,3}, Facundo Urrutipi¹, Santiago Vergniaud

¹ Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF), Facultad de Ingeniería UNLP, La Plata 1900, Argentina. ² Instituto de Investigaciones, Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de la Plata, Sucursal 4-C.C. 16, 1900 La Plata, Argentina. Area Electroquímica, Facultad de Ingeniería UNLP, 1900 La Plata, Argentina.

³Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Buenos Aires, La Plata 1900, Argentina.

E-mail: juanmanuel.echarri@ing.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

El número de grados especificables, dentro de las familias de aceros inoxidables de moderada a alta resistencia a la corrosión, ha aumentado notablemente acorde a las exigencias variadas del servicio y a la necesidad de responder a las demandas de bajo costo haciendo frente a las onerosas opciones de las familias de superaleaciones para uso en los medios corrosivos industriales más agresivos. En este sentido, en el campo de las industrias química, petroquímica, de procesos de desalinización de aguas, de transporte de crudos y refinación del petróleo, los requerimientos varían de moderada a elevada resistencia mecánica junto con la excelente resistencia a la corrosión localizada y corrosión bajo tensión en presencia de altas concentraciones de cloruros y; en la medida que los requerimientos mecánicos estén satisfechos, los aceros inoxidables súper austeníticos (SASS, por sus siglas en inglés) son opciones a considerar, a menor costo, respecto de las aleaciones base níquel. En esta familia de aleaciones, se destacan los grados propietarios AL6XN®, 254SMO® y 654SMO®, los cuales presentan un alto contenido de molibdeno (> 6%), cromo (>20%), níquel (> 18%), más nitrógeno (> 0,22%). La tabla 1 muestra las composiciones químicas nominales, el índice de resistencia al picado (PREN) y la temperatura crítica de picado (CPT) para los aceros inoxidables de moderada a alta resistencia a la corrosión, inoxidables austeníticos, y super-austeníticos empleadas en estos nichos [1-5].

Aleación	UNS	PREN (*)	CPT [°C]	
316L	S31603	24	15	
316Ti	S31635	23	15	
317L	S31703	30	25	
317LMN	S31726	34	30	
904L	N80904	35	40	
JS700	N08700	36	43	
254SMO	\$31254	46	73	
4565	\$34565	53	90	
654SMO	\$32654	63	105	
AL6-XN	N08367	50	78	
AL-6XN Plus	CIETURE ADDICATE	50 min	95	

Tabla 1. Resistencia a la corrosión localizada para ASS y SASS medida según PREN y CPT.

^(a)PREN calculado con un coeficiente de 30 para el N.

Ejemplos de aplicaciones de alta exigencia para estos materiales son componentes de torres de enfriamiento con aguas que contienen cloruro en la industria química, intercambiadores de calor en plataformas marinas, tuberías que transportan agua de mar y petróleo crudo, industria de blanqueo de pulpa, producción de energía, entre otras aplicaciones [6-9]. Debido a la amplia utilización de procesos de soldadura por arco en la fabricación de componentes de ASS (más del 75% de los componentes producidos en estas aleaciones son fabricados por soldadura) no es adecuado pensar el desempeño frente a la corrosión de estos aceros sin contemplar las variaciones locales del PREN (y en consecuencia la CTP) producto de la microsegregación de los elementos de aleación y de la precipitación de fases ricas en Cr y Mo de forma interdendrítica [8-10].

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

La implementación de técnicas electroquímicas con control de potencial para el estudio de la corrosión localizada permite un avance en la comprensión de los mecanismos de daño, logrando caracterizar el fenómeno de picado en sus estadios iniciales, estudiando la respuesta de aquellas regiones microestructurales debilitadas frente a la corrosión [11,12]. El presente trabajo estudia el mecanismo de sensibilización por segregación y precipitación de fases ricas en Cr y Mo por medio de la Técnica de Pulsos Potenciostáticos (PPT) o tren de onda cuadrada en una solución 1M de Clen uniones soldadas sobre una chapa base de AL6XN® (UNS N08367) realizados en las condiciones autógena y con electrodos ERNiCrMo-4 y ERNiCrMo-10 para calores aportados comprendidos entre los 10 y 19 j/cm, con el objeto de promover, mediante estímulo electroquímicamente controlado, la corrosión localizada del material bajo estudio y determinar los sitios microestructurales de su iniciación. Los autores del presente trabajo correlacionaron el calor aportado, la segregación interdendrítica y la proporción de fases σ y χ , ricas en Mo, presentes en cordones de soldadura, con la resistencia a la corrosión localizada de los mismos a través del ensayo de pulsos potenciostáticos.

2. REFERENCIAS

[1] Marin, R., Combeau, H., Zollinger, J., Dehmas, M., Rouat, B., Lamontagne, A., ... & Lhenry-Robert, L. (2020). σ -phase formation in super austenitic stainless steel during directional solidification and subsequent phase transformations. Metallurgical and Materials Transactions A, 51(7), 3526-3534.

[2] Lee, C., Lee, Y., Lee, C., & Hong, S. (2018). Precipitation behavior of the sigma phase with Ni and Mn content variations in superaustenitic stainless steel weld metal. Materials Characterization, 144, 148-154.

[3] Biezma, M. V., Martin, U., Linhardt, P., Ress, J., Rodríguez, C., & Bastidas, D. M. (2021). Non-destructive techniques for the detection of sigma phase in duplex stainless steel: A comprehensive review. Engineering Failure Analysis, 122, 105227.

[4] Kim, S. J., & Hong, S. G. (2016). A study on pitting initiation mechanism of super-austenitic stainless steel weld in chloride environment. Journal of Materials Research, 31(21), 3345.

[5] Kim, S. J., Hong, S. G., & Oh, M. S. (2017). Effect of metallurgical factors on the pitting corrosion behavior of super austenitic stainless steel weld in an acidic chloride environment. Journal of Materials Research, 32(7), 1343.

[6] Ginn, B. J., and Gooch T. G, 1993 "Pitting Resistance of Autogeneous Welds in UNS 31254 High Alloy Austenitic Stainless Steel", 12 International Corrosion Congress, Houston Texas, NACE.

[7] DuPont, J.N., Banovic, S.W., Marder, A.R., "Microstructural Evolution and Weldability of Dissimilar Welds between a Super Austenitic Stainless Steel and Nickel Base Alloys", Welding Journal, June, Vol. 82, 2003, pg. 125-135.

[8] DuPont, J.N., Lippold, J.C., Kiser, J.C., "Welding Metallurgy and Weldability of Nickel Base Alloys", John Wiley & Sons. Inc., Hoboken, New Jersey, 2009, pg. 349-357.

[9] ASM Specialty Handbook Stainless Steels, First Printing, ASM International, 1994.

[10] Gooch, T.G., "Corrosion Behaviour of Welded Stainless Steel", Supplement to the Welding Journal, May 1996.

[11] Gao, J., Jiang, Y., Deng, B., Ge, Z., & Li, J. (2010). Determination of pitting initiation of duplex stainless steel using potentiostatic pulse technique. Electrochimica Acta, 55(17), 4837-4844.

[12] Vignal, V., Richoux, V., Suzon, E., Thiébaut, S., & Tabaleiv, K. (2015). The use of potentiostatic pulse testing to study the corrosion behavior of welded stainless steels in sodium chloride solution. Materials & Design, 88, 186-195.


Luisina Antonucci^{(1,2)*}, Gabriel Mendivil⁽¹⁾, Alejandro Di Sarli⁽¹⁾, Cecilia Elsner^(1,2), Cecilia Deyá^(1,2), Mauro Banera^(1,2)

⁽¹⁾ Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CICPBA-CONICET-UNLP), La Plata, Argentina. ⁽²⁾ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: l.antonucci@cidepint.ing.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

Los recubrimientos metálicos a base de cinc han sido ampliamente empleados como revestimientos anticorrosivos para prolongar la vida útil de estructuras de acero mediante protección catódica. Si bien los aceros galvanizados poseen una mayor resistencia a la corrosión atmosférica, son susceptibles a la formación de óxido blanco cuando las piezas recién galvanizadas son expuestas a una atmósfera húmeda agresiva [1].

A fin de minimizar este fenómeno, es común el uso de películas de conversión basadas en Cr(VI), que constituyen un método eficiente y económico para proteger sustratos metálicos contra la corrosión. Sin embargo, los compuestos oxoaniónicos hexavalentes del cromo son altamente tóxicos, solubles en agua y fáciles de transportar a través de las membranas celulares [2]. Estas características han impulsado la investigación de sustitutos ecocompatibles y de baja toxicidad, como las películas de conversión a base de tierras raras o el uso de silanos funcionalizados [3].

El objetivo del presente trabajo es analizar el efecto del postratamiento con [3-(2,3-epoxipropoxi)-propil]-trietoxisilano, sobre la performance anticorrosiva de películas de conversión a base de lantano para acero galvanizado tipo hot-dip (HDG).

Las películas de conversión se obtuvieron por reducción potenciostática de las probetas, previamente desengrasadas con acetona y sometidas a una limpieza electroquímica, a -0,1 V respecto al potencial de circuito abierto (PCA), en una solución 5 g/L de La(NO_3)₃·6H₂O durante 5 minutos a temperatura ambiente (c.a. 22°C). El postratamiento se realizó por inmersión de las probetas, durante 60 segundos a temperatura

ambiente, en una solución al 20% de [3-(2,3-epoxipropoxi)-propil]-trietoxisilano, previamente hidrolizada durante una hora. Las muestras sometidas al postratamiento se curaron en estufa durante una hora a 100°C.

A fin de comparar el desempeño de estas muestras postratadas, se emplearon como referencia probetas de acero galvanizado, sin tratar (HDG), sometidas al postratamiento con silano (HDG + Si), muestras con el recubrimiento comercial a base de cromo hexavalente (Cr) y muestras con películas de conversión sin postratamiento de silano (La 5 min). El desempeño anticorrosivo de las películas obtenidas se evaluó mediante curvas de polarización potenciodinámicas (CPP) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), en una solución 0,05 M de NaCl. Se utilizó una celda típica de tres electrodos, con una placa de acero inoxidable como contraelectrodo, un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia y la probeta a ensayar como electrodo de trabajo. Las curvas de polarización se obtuvieron en un rango de potencial de ± 100 mV alrededor del PCA, con una velocidad de barrido de 0,1667 mV/s en dirección anódica. Los espectros de impedancia se llevaron a cabo en un rango de frecuencia de 50 kHz a 10 mHz, aplicando una señal de 10 mV rms C.A. respecto al PCA. La morfología superficial de las películas generadas se evaluó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), mientras que su composición se analizó por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS).

Los datos obtenidos a partir de las CPP (Tabla 1) muestran que, los recubrimientos de conversión La 5 min, silano (HDG + Si) y el esquema en dos etapas (La 5 min + Si) reducen al menos un orden de magnitud la densidad de corriente de corrosión, al actuar como una barrera entre la superficie



metálica y el medio agresivo. El postratamiento con silano permite obtener un desempeño anticorrosivo similar al brindado por el recubrimiento comercial de Cr, al disminuir dos órdenes de magnitud la velocidad de corrosión con un desplazamiento del potencial de corrosión en dirección anódica.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarizaciónpotenciodinámicas.

Muestra	Ecorr [mV vs ECS]	Jcorr [µA/cm²]	EP [%]
HDG	-963 ± 4	18 ± 7	
Cr	-954 ± 4	$0,74 \pm 0,21$	96
HDG + Si	-933 ± 9	$1,46 \pm 0,19$	92
La 5 min	-997 ± 6	$2,30 \pm 0,22$	87
La 5 min + Si	-892 ± 6	$0,43 \pm 0,20$	98

Los espectros de impedancia de las muestras ensayadas (Figura 1) presentan dos constantes de tiempo bien definidas, una asociada al efecto barrera de la película, y la segunda a la doble capa electroquímica en la interface metal/solución. Al comparar la performance anticorrosiva global de los recubrimientos, a través del módulo de impedancia a bajas frecuencias $|Z|_{0.01Hz}$, se observa que el tratamiento en dos etapas brinda una mayor resistencia a la corrosión que los tratamientos individuales, con un desempeño equivalente al recubrimiento de Cr. El postratamiento con silano genera un aumento en el ángulo de fase asociado al efecto barrera de la película, y un desplazamiento a frecuencias más altas debido al mayor grado de entrecruzamiento desarrollado durante el curado [4].



Figura 1. Diagrama de Bode de los espectros de impedancia electroquímica para los distintos tratamientos, en NaCl 0,05 M a 2 h de inmersión.

Del análisis de las imágenes SEM obtenidas para las distintas probetas, surge que la película de La posee morfología irregular y es lo suficientemente delgada para identificar los defectos existentes en el sustrato base, mientras que en las probetas con el postratamiento de silano se observa una película uniforme con menor número de aglomerados brillantes debidos a la acumulación de óxidos e hidróxidos de lantano. En el caso de las probetas postratadas, los espectros EDS permiten confirmar la presencia de lantano y silano sobre la superficie metálica.

Los resultados obtenidos indican que la generación de los recubrimientos en dos etapas aporta un efecto sinérgico que permite mejorar significativamente la performance del sistema, alcanzándose un desempeño equivalente al de las probetas con el recubrimiento comercial a base de Cr(VI).

2. REFERENCIAS

1. C. Li, T. Liang, R. Ma, A. Du, Y. Fan, X. Zhao, and X. Cao, "Superhydrophobic surface containing cerium salt and organosilane for corrosion protection of galvanized steel", J. Alloys Compd., vol. 825, p. 153921, 2020.

2. B. Volarič, and I. Milošev, "Rare earth chloride and nitrate salts as individual and mixed inhibitors for aluminium alloy 7075-T6 in chloride solution", Corros. Eng. Sci. Technol., 52:3, pp. 201-211, 2017.

3. Z. Gao, D. Zhang, X. Li, S. Jiang, and Q. Zhang, "Current status, opportunities and challenges in chemical conversion coatings for zinc", Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., vol. 546, pp. 221-236, 2018.

4. P. Seré, W. Egli, A. Di Sarli and C.Deyá, "Preparation and characterization of silanes films to protect electrogalvanized steel", J. of Mater. Eng. and Perform., vol. 27, pp 1194-1202, 2018.



IONES SILICATO COMO INHIBIDORES DE CORROSION PARA ACERO DE CONSTRUCCION: EVALUACION EN MORTEROS

Lucía Morán Ayala, Marcela Vázquez y María B. Valcarce*

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de los Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, (7600) Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): mvalca@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El hormigón armado es ampliamente utilizado en la industria de la construcción. Si bien se trata de un material duradero, con estructuras en pie que superan ampliamente los 100 años, puede presentar fallas relacionadas con la corrosión del acero de refuerzo. Los entornos de servicio más agresivos son los ricos en iones cloruro. Éstos pueden provenir del emplazamiento en ambiente marino, del contacto con sales de deshielo o bien pueden estar asociados al empleo de arenas contaminadas. En todos los casos, la presencia de iones cloruro acelera el deterioro por corrosión del acero y compromete la vida útil de la estructura en condiciones de servicio. Los inhibidores de corrosión son una opción común para mitigarla, ya que son rentables y fáciles de aplicar. Resultados previos obtenidos en solución que simula la composición de los poros en hormigón (SSP), muestran que los iones de silicato son efectivos contra la corrosión en ambientes contaminados con cloruro [1]. El propósito de esta investigación es ampliar ese estudio, analizando diferentes formas de aplicar silicatos y evaluando la respuesta del acero de refuerzo en barras embebidas en mortero (para ser comparadas con resultados en SSP).

El estudio se realizó utilizando muestras de mortero cilíndricas (3 cm de diámetro por 8 cm de alto) que contenían barras de refuerzo de 0.8 cm de diámetro y dejaban una cubierta de mortero de 1 cm, con un área de barra de refuerzo expuesta de 10.05 cm². Después de dejarlas en reposo durante 48 h, las muestras se curaron durante 7 días al 100% de humedad relativa. Luego, tres especímenes de cada grupo se sumergieron en soluciones salinas aireadas al 3,5 % de NaCl (% p/V). Se prepararon cuatro diseños de mezcla, con 3 muestras de cada uno. La mezcla A (se utiliza como referencia) conteniendo arena de rio, cemento y agua, en relaciones 3:1:0.6. La mezcla B incorpora iones silicato disueltos en el agua de mezcla, con una concentración 0.3 mol/L. La mezcla C tiene las barras de refuerzo pretratadas por inmersión durante 24 h a potencial de circuito abierto (OCP) en una solución 0.3 mol/L en iones de silicato. La mezcla D replica la mezcla A pero fue sumergida durante 24 h en una solución 0.3 mol/L en iones de silicato después de curar el mortero (al 100% de humedad, 7 días). En estos morteros con barras se registra mensualmente el potencial de circuito abierto, la resistencia a la polarización (Rp) y espectros de impedancia electroquímica (EIS). La evaluación electroquímica se llevó a cabo en una celda electroquímica estándar de 3 electrodos, a temperatura ambiente (22-24 °C), replicando el esquema de trabajos previos [2]. La celda incluye un contra-electrodo de platino (de área ampliamente superior al área expuesta de las barras) y un electrodo de referencia de Hg/HgO 0.1 mol/L KOH. Todos los valores de potencial se informan contra esta referencia. Para EIS, la amplitud de la señal alterna fue ± 15 mV, mientras que la frecuencia varió entre 20 kHz y 0.01 Hz. En todos los casos los datos se ajustaron a circuitos equivalentes utilizando el programa Zview. Para Rp, los barridos de potencial se hicieron a una velocidad de 0.1 mV/s.

En paralelo, se prepararon especímenes adicionales con la misma composición, pero sin barras de refuerzo, que se utilizaron para evaluar los perfiles de porosidad y cloruro.

La presencia de iones de silicato muestra un efecto positivo después de los primeros tres meses en



Mortero	OCP	R_p
	(mV)*	$(k\Omega.cm^2)$
A (Blanco)	-660	80.3
B (Si en la mezcla de hormigón)	-635	90.1
C (Barras sumergidas en Si 24 h)	-682	92.0
D (sumergido en Solución Si 24 h)	-661	209.5

Tabla 1. Resultados de OCP y Rp luego de 3 meses de inmersión en solución 3.5% NaCl. Los valores mostrados corresponden a una de las tres muestras ensayadas y son representativos del conjunto.

En cuanto a las propiedades mecánicas, se realizaron ensayos de porosidad [3] para los morteros de mezcla A, B y D. Los resultados obtenidos señalan que los morteros tipo D son los menos porosos con 13,93%, seguidos por los morteros de mezcla A (Blancos) con 14,47 y finalmente, los más porosos resultaron los morteros mezcla B con 15,35%. Todos los valores están expresados en porcentaje de volumen vacío total de cada mortero.

Los efectos positivos de la presencia de iones de silicato para los morteros de mezcla D que se muestran en la Tabla 1, podrían estar relacionados al valor de porosidad más bajo obtenido para este caso. Tomando en cuenta que los resultados de los primeros tres meses en inmersión son alentadores y muestran diferencias significativas resultantes de aplicar diferentes tratamientos basados en iones silicato, la evaluación de los parámetros electroquímicos continuará durante al menos 12 meses.

2. REFERENCIAS

1. Montes F, Frontini M.A, Vázquez M, Valcarce M.B. Silicate Ions as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Chloride-Contaminated Concrete Pore Simulating Solutions. Corrosion (NACE) 76:1147–1154. Mar del Plata, 2020.

2. Yohai L, Valcarce M.B, Vázquez M. Testing phosphate ions as corrosion inhibitors for construction steel in mortars. Electrochimica Acta 202 316–324. Mar del Plata, 2016.

3. International ASTM Designation: C 642-97. Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete.

IONES SILICATO COMO INHIBIDORES DE CORROSION PARA ACERO DE CONSTRUCCION: EVALUACION EN SOLUCION QUE SIMULA HORMIGÓN

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Ana C. Rolandi, Francisco Montes, Lucía Morán Ayala, María A. Frontini, Marcela Vázquez y María B. Valcarce*

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): mvalca@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

En el hormigón armado (HHAA), los refuerzos de acero de construcción están protegidos contra la corrosión porque el pH de la solución retenida en los poros del HHAA es fuertemente alcalino y en ese entorno, la superficie del metal se pasiva. Debido a la porosidad del hormigón, la difusión de agentes agresivos puede comprometer la integridad de la película pasiva. Este es el caso de los iones cloruro, que una vez sobre la superficie inducen corrosión localizada. El uso de inhibidores es una práctica habitual cuando hay riesgo de corrosión y en hormigón armado las sales a base de nitrito son ampliamente utilizadas. Sin embargo, son compuestos tóxicos y se necesitan dosificaciones que están prohibidas en las regulaciones de muchos países. En este contexto, el estudio de inhibidores económicos y amigables con el medio ambiente resulta de especial para su aplicación a gran escala. En este sentido, el empleo de silicato ha mostrado resultados prometedores, aunque su efectividad en medios de alta alcalinidad y los métodos de empleo necesitan ser estudiados en más detalle [1, 2].

En este trabajo se evaluó la performance de los iones silicato, como inhibidores de la corrosión en presencia de iones cloruro, en una solución simuladora de poro (SSP) que representa un hormigón de buena calidad contaminado con iones cloruro. La composición de SSP fue KOH $0.08 \text{ mol } L^{-1}$, NaOH $0.02 \text{ mol } L^{-1} \text{ y Ca}(OH)_2 0.001 \text{ mol } L^{-1} \text{ y pH final 13}$. Para evaluar el efecto del ion cloruro se agregó $0.3 \text{ mol } L^{-1}$ de NaCl mientras que la dosis de inhibidor fue $0.3 \text{ mol } L^{-1}$ de Na₂SiO₃.5H₂O siendo [SiO₃²⁻]/[Cl⁻]=1. Se utilizó una celda convencional de tres electrodos, con electrodo auxiliar de Pt y referencia de Hg/HgO/KOH 0.1 mol L⁻¹.

Si bien el silicato puede usarse en solución, disuelto en el agua de amasado, los resultados no son fácilmente transferibles al hormigón porque es bien sabido que en una matriz cementícea, el silicato de sodio soluble puede reaccionar con la portlandita, produciendo hidratos de calciosilicato e hidróxido de sodio que, a su vez influyen en muchas propiedades relevantes del hormigón, como la permeabilidad y la dureza. Por tal razón, esta investigación compara resultados obtenidos en SSP+[SiO₃²⁻]/[CI⁻]=1 con otros obtenidos pretratando al acero al carbono con iones silicato. Para ello, se sumergió al acero a potencial de circuito abierto (OCP) 24 h en solución 0.3 mol L⁻¹ de Na₂SiO₃.5H₂O (SS). Luego se evaluó la respuesta de este pretratamiento en SSP contaminada con iones cloruro, que simula un entorno agresivo que semeja ambiente marino.

Las técnicas utilizadas para el análisis fueron: voltametría cíclica y curvas de polarización anódicas, e impedancia electroquímica. También se realizaron ensayos de pérdida de peso. Los productos de corrosión se evaluaron mediante espectroscopia Raman. La película pasiva se analizó con espectroscopia Raman y con espectroscopía de fotoelectrones (XPS).

El acero sumergido en SSP + $[SiO_3^{2-}]/[Cl^-]=1$ permanece pasivo. En comparación con una solución equivalente donde no hay iones de silicato (SSP + Cl), la mejora en el comportamiento y la diferencia en la respuesta es evidente a partir de los resultados de todas las técnicas utilizadas para evaluar los electrodos.



Estos resultados son prometedores en términos de la capacidad de estos iones inorgánicos para ser utilizados como inhibidores de la corrosión. Cuando los iones cloruro y silicato están presentes simultáneamente en una proporción inhibidor/cloruro = 1, se observa una inhibición completa del ataque localizado después de 60 días de inmersión. Los voltamogramas cíclicos y los espectros XPS indican que la presencia de silicatos afecta la composición de la película pasiva. A pesar de que la película es más delgada, la mayor participación de especies de Fe(II) podría ser responsable del carácter protector mejorado.

Se ha observado también que un pretratamiento de 24 horas a potencial de circuito abierto en soluciones de silicato (SS) mejora la resistencia a la corrosión del acero de construcción cuando se prueba en SSP+Cl.

Las curvas de polarización muestran un mayor potencial de picado y menores intensidades de corriente de corrosión, en comparación con los electrodos pretratados al OCP 24h en SSP que luego son expuesto a SSP + Cl. Los espectros XPS muestran que los iones de silicato se incorporan a la película superficial. El pretratamiento en SS produce películas pasivas que son ricas en Fe(II), formando principalmente oxohidróxidos. Los resultados de EIS muestran que la película es más resistiva y compacta. Por el contrario, el pretratamiento de referencia en ausencia de silicatos, condujo a películas superficiales compuestas principalmente por óxidos de Fe(III) y oxohidroxóxidos.

Sin embargo, si bien los resultados son auspiciosos, se necesitan más estudios para comprender el mecanismo de acción de los iones de silicato como inhibidores y para explorar su efectividad cuando se usan en morteros o en hormigón.

Pretratamiento	60 d de inmersión	Pérdida de peso (g)
SSP 24 h OCP	CI-SSP	0.1587 ± 0.0251
SS 24 h OCP	CI-SSP	0.0412 ± 0.0129

Tabla 1.	Resultados	s de ensayo	de perdida	de peso en	cupones	pretratados	24 h a	OCP er	ı SS y SSP
			expuest	tos 60 días	a SSP + c	Cl			

2. REFERENCIAS

1. Cekerevac M-, Simicic M, Bujanovic LN, Popovic N- (2012) Corrosion science 64:204-212

2. Girčiene O, Ramanauskas R, Gudavičiute L, Martušiene A (2011) Corrosion 67 (12)

EVALUACIÓN DEL EFECTO PROTECTOR DE LA ESCORIA SOLIDIFICADA SOBRE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN DE REFRACTARIOS MgO-C

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Marcos N. Moliné ^{(1)*}, Sebastián E. Gass ⁽¹⁾, Walter A. Calvo ⁽¹⁾, Pablo G. Galliano ⁽²⁾, AnalíaG. Tomba Martínez⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

⁽²⁾Centro de Investigación Industrial (CINI), Tenaris REDE AR, Campana, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): marcosmoline@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los ladrillos MgO-C se utilizan extensamente como revestimiento de trabajo de las cucharas de acería. El grafito es un componente clave de estos refractarios, confiriéndole una alta resistencia al choque térmico y al ataque químico por parte de las escorias líquidas [1]. Sin embargo, su presencia hace a estos refractarios susceptibles a la oxidación por parte del oxígeno presente en el aire atmosférico a elevadas temperaturas [2]; esta condición ocurre en servicio durante el precalentamiento de la cuchara, previo a recibir el baño de acero líquido.

Se ha constatado que la pérdida de integridad del revestimiento refractario es mayor durante el primer precalentamiento, al comienzo de la campaña de la cuchara, que entre ciclos, en las sucesivs coladas; este comportamiento se ha asociado a la presencia de una capa de escoria solidificada sobre la cara caliente del ladrillo refractario, dificultando el paso de oxígeno hacia el interior de la pared [3]. Adicionalmente, se ha registrado que la escoria solidificada se degrada en contacto con la humedad ambiente, lo que conlleva a la pérdida de su integridad [4], resultando perjudicial para su rol protector.

En este trabajo se evalúa el grado de protección de la escoria solidificada sobre la resistencia a la oxidación de ladrillos MgO-C de diferente composición; además, se incluye el efecto de su degradación ambiental sobre su rol protector. Con este objetivo se diseño una metodología adhoc. Los ensayos de corrosión gaseosa fueron realizados a 1000 °C (1 h) sobre probetas cilíndricas de 26,6 mm de diámetro y 25 mm de alto obtenidas por corte de los ladrillos; durante el tratamiento térmico se expone al aire únicamente una de las caras planas al ambiente de manera unidireccional. Sobre esta cara plana fue colocada la escoria mediante combinación de procesos mecánicos y térmicos (colocación por prensado/apisonado y tratamiento térmico de 1400 °C en lecho de grafito). Los indicadores de oxidación utilizados fueron la variación de peso de forma continua y la profundidad descarburada total.

Las variaciones en la composición refractaria fueron realizadas tomando un material de referencia, denominado "SB8-0": formulado con 8 % m/m de grafito, es ligado con combinación de CarboRes® y resina fenólica y no contiene antioxidantes. Las alteraciones químicas fueron: la incorporación de aluminio como antioxidante (SB8-A), el aumento a 12 % m/m en el contenido de grafito (SB12-0) o el uso exclusivo de resina fenólica como ligante orgánico (R8-0). El efecto que produce la degradación de la escoria, debido a su interacción con la humedad ambiental, en la capacidad protectora fue evaluado mediante el estacionamiento a 14 (muestras PS14D) y 60 días (muestras PS60D) del conjunto escoria-refractario posterior al tratamiento térmico de 1400 °C.

Los resultados encontrados (Figura 1) indican que la presencia de una capa de escoria sobre la cara expuesta al aire a 1000 °C (muestras PS0D) contribuyó a mejorar la resistencia del material a la oxidación en todos los casos, en comparación con los materiales sin ningún tipo de protección. Las variaciones composicionales presentaron diferentes respuestas al grado de protección de la escoria, asociados a reacciones químicas entre los materiales y las propiedades texturales del



refractario. La degradación de la escoria a lo largo de dos meses redujo su efecto protector en todas las muestras refractarias, siendo la pérdida de efectividad más acelerada en las primeras dos semanas. Aun así, esta disminución en el grado de protección no llegó a equiparar la susceptibilidad de los materiales sin escoria (muestras WS).



Figura 1. Grado de protección considerando la pérdida de masa de los refractarios MgO-C de diferentes composiciones y la degradación de la escoria.

2. REFERENCIAS

1. Lasquibar JI, y Ribera C. Refractarios de magnesia-carbono para cucharas, 1989. 28: p. 385-393.

2. Camerucci MA, Cavalieri AL, Galliano PG, y Tomba Martinez AG. Chemical wear of commercial magnesiacarbon refractory bricks in air. International Ceramic Review, 2012. 61-4: p. 198-204.

3. Galliano P, y Cicutti C. The Impacts of Corrosion Damage - Effect of Ladle Lining Refractory on Steel Quality. En: Corrosion of Refractories: The Impacts of Corrosion. Germany: Göller Verlag GmbH, 2018: p. 343-374.

4. Moliné MN, Calvo WA, Martinez AGT, y Galliano PG. Ambient weathering of steelmaking ladle slags. Ceramics International, 2018. 44-15: p. 18920-18927.



DETERMINACIÓN IN SITU DEL GRADO DE SENSIBILIZADO DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS POR DL-EPR

Pablo M. Altamirano^{(1)(2)*}, Mariano A. Kappes⁽²⁾⁽³⁾, Martín A. Rodríguez⁽²⁾⁽³⁾

⁽¹⁾ Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Instituto Sábato, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), San Martín, Buenos Aires, Argentina

⁽³⁾ Centro Atómico Constituyentes (CAC), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), CONICET, San Martín, Buenos Aires, Argentina

*Correo electrónico: paltamirano@inti.gob.ar

1. RESUMEN

Los aceros inoxidables austeníticos son materiales muy utilizados en industrias alimenticia, farmacéutica, química, petroquímica y nuclear, entre otras, debido a su buena combinación de propiedades tales como fabricabilidad, resistencia mecánica y a la corrosión [1,2]. Uno de los problemas más importantes que presentan, y que puede conducir a fallas en servicio, es la susceptibilidad a la corrosión intergranular y a la corrosión bajo tensiones (SCC) con fisuras intergranulares (IGSCC) [3,4]. Cuando estos materiales se someten a temperaturas en el rango de 500 a 800 °C, en forma prolongada, ocurre la precipitación de carburos ricos en cromo preferencialmente en los bordes de grano (GB) [1]. En operación, la exposición a este rango de temperaturas indeseadas puede ocurrir debido a excursiones de temperatura en procesos o en las zonas afectadas por el calor en uniones soldadas. La precipitación de carburos produce el empobrecimiento en cromo de las zonas adyacentes a los GB que, en concentraciones por debajo al 12 %, impiden la formación de una adecuada capa pasivante, con su consecuente menor resistencia a la corrosión [1]. A este fenómeno se lo conoce como sensibilizado o sensitizado.

En la práctica industrial es importante conocer si un acero inoxidable austenítico se encuentra sensibilizado. Existen diferentes métodos para efectuar esta evaluación, entre ellos se destacan las prácticas para le detección de susceptibilidad intergranular en aceros inoxidables austeníticos establecidas en la norma ASTM A 262 y las técnicas electroquímicas de reactivación potenciocinética (EPR) en sus versiones de lazo simple (SL-EPR) y lazo doble (DL-EPR). Si bien estos métodos son ampliamente utilizados para la caracterización de aceros inoxidables austeníticos o para la aceptación/rechazo de partidas de material, tienen la desventaja de ser ensayos de tipo destructivo, requieren la toma de una muestra para efectuar el estudio en el laboratorio [5–8]. En el caso de las técnicas electroquímicas, a pesar de que los métodos SL-EPR y DL-EPR se desarrollaron como técnicas no destructivas [5,9], en la mayoría de los casos se realizan en laboratorio, con muestras seccionadas del equipo o componente a evaluar.

Existen aplicaciones industriales de estos aceros que requieren conocer en forma no destructiva la aptitud del material de equipos, componentes e instalaciones previo a la puesta en servicio o luego de haber estado operando por cierto tiempo, pudiendo haber experimentado transitorios de temperatura o haber sufrido reparaciones o modificaciones por procesos de soldadura o similares que favorecen el proceso de sensibilizado. Por lo tanto, es deseable el desarrollo de una técnica que posibilite la detección de zonas sensibilizadas en componentes de acero inoxidable mediante un método no destructivo in situ.

En este trabajo se estudia la aplicación de una técnica electroquímica para determinar el estado de sensibilizado de aceros inoxidables austeníticos, que pueda aplicarse in situ a componentes y/o equipos previos a la puesta en servicio o durante paradas de planta, en el caso de que se



Luego se invierte el sentido del barrido de potenciales, que pasa a ser en dirección activa. El barrido finaliza al llegar al valor inicial de Ecorr. La relación entre el pico de corriente de reactivación (Ir), obtenido en el barrido catódico (curva de vuelta), y el pico de corriente de activación (Ia), que se obtiene en el barrido anódico (curva de ida), se utiliza como parámetro para evaluar el estado de sensibilizado del material.

La solución utilizada para la medición contiene ácido sulfúrico e iones tiocianatos y usualmente se prepara inmediatamente antes de ser utilizada [10]. A la vez, la determinación en laboratorio se suele efectuar desoxigenando mediante burbujeo de nitrógeno [9]. Esto resulta poco práctico a la hora de efectuar una medición in situ, sería conveniente utilizar la solución preparada de antemano y en condiciones de aireación natural. Por lo tanto, se estudió la influencia del contenido de oxígeno en la solución y el efecto del envejecimiento de la solución sobre la relación Ir/Ia medida.

Los ensayos se realizaron en acero inoxidable austenítico tipo AISI 304 (UNS S30400) y AISI 303 (UNSS30300). El grado de trabajado en frío y el contenido de inclusiones pueden afectar los resultados de la medición [11,12]. Se efectuaron diferentes tratamientos térmicos, a fin de obtener distintos estados de sensibilizado del material, se varió el porcentaje de trabajado en frío y se utilizaron materiales con diferente contenido de inclusiones para evaluar la influencia de estos factores en la medición electroquímica.

Por último, se desarrolló una celda electroquímica simple, para mediciones en campo, construida a partir de tubos tipo falcon comerciales y piezas fabricadas mediante impresión 3D.

2. REFERENCIAS

1. A.J. Sedriks, "Corrosion of Stainless Steels," Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, John Wiley & Sons, 1996.

2. A. Iversen and B. Leffler, "Aqueous Corrosion of Stainless Steels," Shreir's Corrosion, vol. 3, 2010, pp. 1802–1878.

3. N. Parvathavarthini and U.K. Mudali, "Electrochemical techniques for estimating the degree of sensitization in austenitic stainless steels," Corrosion Reviews, vol. 32, 2014, pp. 183–225.

4. Z. Lawrynowicz, "Effect of The Degree of Cold Work and Sensitization Time on Intergranular Corrosion Behavior in Austenitic Stainless Steel," Advances in Materials Science, vol. 19, 2019, pp. 32–43.

5. V. Cihal and R. Stefec, "On the development of the electrochemical potentiokinetic method," Electrochim. Acta., 2001, pp. 3867–3877.

6. I. 12732:2006, "Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method)," 2008, pp. 1–22.

7. "ASTMA262 - 15 Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels," 2015. 8. "ASTM G 108 - 94(2015) Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels," 2015.

9. A.P. Majidi and M.A. Streicher, "The Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels," CORROSION, vol. 40, 1984, pp. 584–593.

10. S. Schultze, S. Bender, and J. Goellner, "In-Plant Electrochemical Measurements on Austenitic Stainless Steel Equipment Operated at Elevated Temperatures," CORROSION, 2008.

11. N. Parvathavarthini, R.K. Gupta, A.V. Kumar, S. Ramya, and U.K. Mudali, "Interpretation of Electrochemical Potentiokinetic Reactivation data in the presence of sulphide/oxysulphide inclusions in 316LN stainless steel," Corrosion Science, vol. 53, 2011, pp. 3202–3214.

12. E.C. Johns and B.D. Miller, "Effects of boron and mechanical processing on intergranular attack in dual certified type 304 stainless steel determined using DL-EPR," 16th Int. Conf. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. React., Asheville, North Carolina, 2013, pp. 1–19.



ANALISIS COMPARATIVO DE RECUBRIMIENTOS PROTECTORES DE DLC Y TISICN FRENTE AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN

Anibal E. Carmona^{(1)*}, Francisco A. Delfin⁽¹⁾, German Steven⁽¹⁾, Sonia P. Brühl⁽¹⁾

⁽¹⁾Grupo de Ingeniería de Superficies. Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Concepción del Uruguay. Ing. Pereira 676, E2360 Concepción del Uruguay, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): carmonaa@frcu.utn.edu.ar

1. RESUMEN

Los elementos de máquinas utilizados en la industria del gas y del petróleo se encuentran expuestos a condiciones de servicio y ambientales que son de características severas para la mayoría de los aceros que se comercializan habitualmente en nuestro país. Para evitar las importaciones o la adquisición de composiciones especiales que suelen ser muy costosas, la ingeniería de superficies brinda las herramientas necesarias para mejorar las condiciones superficiales de los aceros de baja y media aleación, que suelen ser más blandos y quedan expuestos a fenómenos de desgaste y corrosión, a pesar de poder soportar satisfactoriamente los esfuerzos mecánicos a los que son sometidos. Los recubrimientos obtenidos mediante técnicas asistidas por plasma permiten depositar distintos tipos de películas duras sobre estos aceros, con el objetivo de mejorar su comportamiento tribológico y su resistencia al ataque químico.

Los recubrimientos tipo DLC (o Diamond-like Carbon) son reconocidos por tener alta dureza, muy bajo coeficiente de fricción y buena resistencia al desgaste, además de inercia química y resistencia a la corrosión. Pueden ser depositados por diversas técnicas, como por ejemplo Physical Vapor Deposition (PVD), obteniendo espesores de recubrimiento de alrededor de 5 μ m. Considerando una disminución en el consumo energético, se consideraría eficaz utilizarlo en maquinaria en general, aunque particularmente interesa para la industria del petróleo y gas y también en la industria automotriz.

Los recubrimientos de carbonitruro de titanio y silicio (TiSiCN) tienen una alta dureza, alta tenacidad, son resistentes al desgaste y pueden tener espesores de hasta 30 μ m, lo que facilita el buen desempeño en entornos de erosión severa, como en álabes de compresores aeronáuticos contra partículas sólidas y/o componentes para la exploración y transporte de petróleo y gas en alta mar. Una de las técnicas más utilizadas para la deposición de este tipo de recubrimiento es el PVD Magnetron Sputtering.

En este trabajo se analizaron comparativamente dos recubrimientos PVD diferentes: uno tipo DLC, obtenido mediante la técnica de Plasma Immersion Ion Deposition (PIID); y otro tipo TiSiCN, depositado mediante Plasma Enhanced Magnetron Sputtering (PEMS). Como substrato se utilizó acero de media aleación AISI 4140 en condición de templado y revenido para obtener máxima tenacidad. Las muestras fueron caracterizadas mediante microscopio óptico, Raman, XPS y se midió espesor de recubrimiento a partir de un corte de sección transversal. Se realizaron ensayos de desgaste tipo Pin-on-Disk, con una bolilla de Al₂O₃ de 6 mm como contraparte, cargas normales de 5 y 10 N, con distancias de deslizamiento de 500 y 1000 m a una velocidad tangencial de 0,1 m/s. Con un perfilómetro mecánico se midió el volumen desgastado en la muestra y se tomaron micrografías de la huella con un microscopio óptico. Los ensayos de desgaste abrasivo se realizaron acorde a la norma ASTM G65, con una carga de 130 N por una distancia de 2400 m y se determinó el desgaste por pérdida de masa. La adhesión del recubrimiento se evaluó mediante Scratch Test de carga constante, con cargas de 25 a 50 N. Se realizaron ensayos de inmersión en cámara de niebla salina con una duración de 100 h en una solución de 5% de NaCl a una

temperatura de 35 °C. Utilizando un potenciostato con un electrodo de calomel saturado en una celda electroquímica con solución de NaCl al 3,5%, se midió el potencial de corrosión y la curva de polarización anódica.

(

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

El recubrimiento DLC tiene un espesor de $4,2 \pm 0,9 \mu m$ y el TiSiCN de $19,1 \pm 0,2 \mu m$. Según la caracterización por XPS, en la película DLC la concentración de uniones de carbono tipo sp3 (diamante) es del 45%, mientras que las uniones C-C tipo sp2 (grafito), están presentes en un 15%, por lo que podemos concluir que es un recubrimiento duro y que probablemente tenga muy poco contenido de hidrógeno. Este resultado se confirma con el espectro Raman, con una relación ID/IG de 0,3. En la película TiSiCN se observa al Ti formando distintos óxidos, nitruros y carbonitruros, mientras que el Si conforma mayormente óxidos (SiO₂) y nitruros (Si₃N₄).

En cuanto al comportamiento al desgaste, el recubrimiento DLC mostró un muy bajo coeficiente de fricción y tasa de desgaste. Se observaron fallas por desprendimiento del recubrimiento, relacionadas a un problema de adhesión al substrato. Por otro lado, la película de TiSiCN mostró un coeficiente de fricción y una tasa de desgaste superior, pero sin perder la integridad del recubrimiento.

En los ensayos de desgaste abrasivo, el TiSiCN fue superior, con una pérdida de masa de 1,2 mg, frente al DLC que perdió 58 mg, que igualmente mejora respecto a la muestra de AISI 4140 patrón, que perdió 211,3 mg. En los ensayos de Scratch Test el recubrimiento DLC presentó la primera falla a los 25 N mientras que en el recubrimiento TiSiCN fue a los 35 N.

Luego de la exposición a la niebla salina, el recubrimiento DLC mostró una superficie limpia, frente al TiSiCN que tiene mayor cantidad de fallas ocasionadas por picado. En los ensayos de polarización, ambos mostraron una tendencia similar, un comportamiento pseudo-pasivo a densidades de corriente de entre $10 \text{ y} 100 \,\mu\text{A/cm}^2$.

A pesar de tener alta dureza, uniformidad superficial y muy bajo coeficiente de fricción, el recubrimiento DLC tiene problemas de adhesión, por lo que uso estaría limitado a contactos deslizantes de moderada y baja presión, resistiendo muy bien ambientes corrosivos. Por otro lado, el recubrimiento TiSiCN tiene mayor capacidad de carga para soportar presiones de contacto más altas, sobre todo en situaciones abrasivas, aunque su coeficiente de fricción y resistencia a la corrosión fueron peores que el DLC.



Figura 1. Tasa de desgaste y coeficiente de fricción en Pin-on-Disk (izquierda) y pérdida de masa en desgaste abrasivo (derecha) para ambos recubrimientos.

2. REFERENCIAS

1. Wei, R., Plasma enhanced magnetron sputtering deposition of superhard, nanocomposite coatings. Plasma Surface Engineering Research and its Practical Applications, Research Signpost, Kerala, 2008.

2. Wei, R. Development of new technologies and practical applications of plasma immersion ion deposition (PIID). Surface & Coatings Technology, 2010. 204(0): p. 2869-2874.



MODULACIÓN DE LA LUMINISCENCIA DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS DE SILICIO EN UNA MATRIZ DE NITRURO DE SILICIO

A.L. Pérez-Martínez^{(1)*}, A. Rodríguez-Gómez⁽²⁾

⁽¹⁾Facultad de Ingeniería Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, Ciudad de México.

⁽²⁾Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, A.P. 20-364, Coyoacán 04510, Ciudad de México.

*Correo Electrónico (autor de contacto): ana.perez@ingenieria.unam.edu

1. RESUMEN

Un control adecuado de la luminiscencia hace posible el uso comercial de tecnologías que pueden ir desde la iluminación artificial hasta la informática óptica, los puntos cuánticos de silicio (SiQD) han resultado ser, por demás, viables para dicho fin [1-4]. El nitruro de silicio (Si₃N₄) cuenta con una buena concentración de portadores de carga y una brecha de banda moderada, lo que permite tener en dispositivos bajos voltajes de encendido, por lo que introducir SiQD en una película delgada de Si₃N₄ es una buena opción para la transferencia tecnológica.

Hoy día, se ha demostrado en múltiples estudios que, en gran medida, el responsable de las características de absorción y emisión de los SiQD es el confinamiento cuántico de éstos al ser integrados en una matriz de Si_3N_4 . Lo anterior es posible debido a que el control del tamaño promedio y la densidad de población de los SiQD dentro de la matriz puede ajustar (dentro de ciertos límites) la absorción, la emisión o ambas. Esta capacidad de diseño hace que estos sistemas sean muy atractivos, porque pueden usarse no solo en dispositivos electroluminiscentes u optoelectrónicos, sino también en sensores y celdas solares [5-6].

En el presente trabajo se reporta un análisis exhaustivo de las características de cinco sistemas embebidos de SiQD. Para realizar el análisis de cada uno de ellos se utilizó, principalmente, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), los sistemas fueron crecidos por RPECVD [7]en los siguientes sustratos: oblea de silicio monocristalino tipo n (100), cuarzo, grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), mica moscovita y cloruro de potasio monocristalino. Todas las películas fueron crecidas utilizando los siguientes parámetros:

1) Mezcla de gases de SiH_2Cl_2 , H_2 , NH_3 y Ar con caudales de 5, 20, 200 y 75 scc.

2) Presión de la cámara de 0,30 Torr.

3) Temperatura del sustrato de 300°C y

4) Potencia de radiofrecuencia (13,56 MHz) de 150W.

Mediante la investigación se determinó que los crecimientos realizados en silicio monocristalino y cuarzo se obtienen mejores características de luminiscencia, es decir, presentan tamaño promedio reducido y alta densidad de población, estos dos sustratos son seguidos por el HOPG que también exhibe propiedades aceptables. Mientras que, la mica moscovita y el cloruro de potasio muestran las características más pobres, es decir, tamaños promedio más grandes y poblaciones sin distribuciones normales (Figura 1). Se concluye que la afinidad química entre el sustrato y los gases precursores es el parámetro más importante para lograr la formación y reproducibilidad de SiQD.



Figura 1. Imágenes de HRTEM de cada muestra a dos diferentes amplificaciones: a) mica moscovita, b) cloruro de potasio monocristalino, c) grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), d) cuarzo y

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

e) oblea de silicio monocristalino tipo n (100).

2. REFERENCIAS

1. T. ERDEM, H.V. DEMIR. 2013, Color science of nanocrystal quantum dots for lighting and displays. Nanophotonics, 2, 57-81. 2.A.F. KOENDERINK, A. ALU, A. POLMAN. 2015. Nanophotonics: shrinking light-based technology, Science, 348, 516-521. 3.Y. VLASOV. 2012. Silicon CMOS-integrated nano-photonics for computer and data communications beyond 100G, IEEE Commun. Mag, 50, 67-72.

4.M. GE, J. RONG, X. FANG, A. ZHANG, Y. LU, C. ZHOU. 2013. Scalable preparation of porous silicon nanoparticles and their application for lithium-ion battery anodes, Nano Rev. 6, 174-181.

5.E.-C. CHO, S. PARK, X. HAO, D. SONG, G. CONIBEER, S.-C. PARK, M. A GREEN. 2008. Silicon quantum dot/crystalline silicon solar cells, Nanotechnology, 19, 245201.

6.Y. YI, G. ZHU, C. LIU, Y. HUANG, Y. ZHANG, H. LI, J. ZHAO, S. YAO. 2013. A label-free silicon quantum dots-based photoluminescence sensor for ultrasensitive detection of pesticides, Anal. Chem. 85, 11464-11470.

7.A. RODRIGUEZ-G_OMEZ, A. GARCÍA-VALENZUELA, E. HARO-PONIATOWSKI, J.C. ALONSO-HUITRON, 2013. Effect of thickness on the photoluminescence of silicon quantum dots embedded in silicon nitride films, J. Appl. Phys. 113, 233102, https://doi.org/10.1063/1.4811361.



(

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Juan Pablo Quintana^{(1,2)*}, Eugenia Dalibón⁽³⁾, Silvia Farina⁽⁴⁾, Diego Lamas⁽⁵⁾, Sonia Patricia Brühl⁽³⁾, Adriana Marquez^(1,2)

 ⁽¹⁾ Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
 ⁽²⁾ Instituto de Física del Plasma (INFIP), Universidad de Buenos Aires, CONICET, Buenos Aires, Argentina.
 ⁽³⁾ Grupo de Ingeniería de Superficies, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional, Concepción del Uruguay, Argentina

⁽⁴⁾Instituto de Tecnologías Emergentes y Ciencias Aplicadas (ITEČA), UNSAM-CONICET, Escuela de Ciencia y Tecnología, Laboratorio de Cristalografía Aplicada, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina ⁽⁵⁾Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Comisión Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Univ. de Gral. San Martín (UNSAM), San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico : jpquintana@df.uba.ar

1. RESUMEN

Los materiales están cada vez sometidos a condiciones más severas de operación, mayores cargas, velocidades y ambientes corrosivos. Los tratamientos de superficies son una alternativa que permite mejorar las prestaciones de los materiales sin modificar sus características en volumen, convirtiéndose en un tema de gran interés en la investigación básica y en el campo tecnológico. En los últimos años, se han explorado tratamientos que combinan la nitruración iónica por plasma de la superficie con el crecimiento de recubrimientos cerámicos duros, lo que se conoce en la actualidad como tratamientos dúplex. Este tipo de tratamientos aplicados a diversos aceros están muy lejos de estar optimizados [1,2]. Recubrimientos cerámicos duros pueden ser obtenidos mediante diferentes técnicas de crecimiento. En particular los arcos catódicos se destacan por la alta tasa de crecimiento y la calidad de los films depositados [3]. Estos permiten mejorar la dureza en la superficie y la respuesta tribológica. Sin embargo, una característica requerida de los recubrimientos, es que posean una buena adhesión al sustrato. Si el sustrato presenta una dureza mucho menor a la del recubrimiento, la deformación plástica del sustrato termina resultando en una falla en él recubrimiento. La nitruración previa a la deposición del recubrimiento, al aumentar la dureza superficial, mejora el soporte y el anclaje del film [2]. El primer recubrimiento desarrollado por arcos catódicos fue el TiN que combina propiedades decorativas por su color dorado como excelentes propiedades frente al desgaste y la corrosión. Para mejorar las propiedades tribológicas se ha propuesto la incorporación de carbono, en este contexto recubrimientos TiCxN1-x han sido cuidadosamente estudiados. En el caso de los recubrimientos TiCxN1x depositados por arco catódico la composición del film puede ser ajustada variando la presión relativa de los gases en la cámara de descarga [4].

El AISI 4140 es un acero de baja aleación, se utiliza en forma general en la fabricación de piezas de medianas dimensiones que requieren alta resistencia mecánica y tenacidad. Este acero es comúnmente utilizado en las industrias aeroespacial, automotriz y del gas y el petróleo. Para aumentar el tiempo de vida de estos aceros antes de su puesta en servicio es necesario realizar tratamientos superficiales [2].

En este trabajo se crecieron recubrimientos de base titanio en presencia de nitrógeno y/o acetileno con una intercapa de Ti empleando un equipo de arco catódico. Se empleó como sustrato acero AISI 4140 templado, revenido y nitrurado iónicamente. Se estudió la estructura cristalina de los recubrimientos mediante difracción de rayos X. Se evaluó la resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción con ensayos de pin on disk. La corrosión fue evaluada mediante ensayos potenciodinámicos en una solución de cloruro de sodio.

El espesor total de los recubrimientos bicapa fue ~ 1,5 mm. La estructura de los recubrimientos estuvo de acuerdo con los patrones de TiN cuando se trabajó con nitrógeno, de TiC para las descargas en acetileno y $\text{TiC}_{0.75}\text{N}_{0.25}$ (TiCN) con una relación 1:1 en las presiones parciales de estos gases. El menor volumen desgastado se obtuvo para el TiCN, y los coeficientes de fricción más bajos, de ~ 0.3, para todos los recubrimientos con carbono En la Figura 1 se muestra las curvas potenciodinámicas para los tres tipos de recubrimiento, se observa un mayor potencial de corrosión en todos los recubrimientos al compararlos tanto con las probetas nitruradas, como el blanco. Se calculó la resistencia de polarización, realizando un ajuste lineal alrededor de los 10 mV respecto al potencial de corrosión, obteniendo la resistencia más alta para los recubrimientos TiCN. Se concluye que los recubrimientos crecidos mejoran la respuesta al desgaste y a la corrosión en todos los casos, mostrando el mejor comportamiento los recubrimientos TiCN.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. Curvas potenciodinámicas

2. REFERENCIAS

1. Podgornik, B., Vižintin, J., Wänstrand, O., Larsson, M., & Hogmark, S. Wear and friction behaviour of duplex-treated AISI 4140 steel. Surface and Coatings Technology. 1999. 120: p.502-508.

2. Bhaskar, S. V., & Kudal, H. N. Tribology of nitrided-coated steel-a review. Archives of Mechanical Technology and Materials. 2017. 37:p. 50-57.

3. Anders, A. Cathodic arcs: from fractal spots to energetic condensation. Springer, New York, 2008.

4. Tillmann, W., & Momeni, S. Tribological development of TiCN coatings by adjusting the flowing rate of reactive gases. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2016. 90:p. 45-53.



(

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Magalí Xaubet ^(1,2), Ariel Kleiman ^(1,2), Leandro Giuliani ^(1,2), Alicia Vergara Rubio ^(1,3,4), Diana Grondona ^(1,2,5), Adriana Márquez ^{(1,2)*}

⁽¹⁾Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física, Ciudad Universitaria Pab. I, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Universidad de Buenos Aires, CONICET, Instituto de Física del Plasma (INFIP), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Ciudad Universitaria Pab. I, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Universidad de Buenos Aires, CONICET, Instituto de Física de Buenos Aires (IFIBA), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Ciudad Universitaria Pab. I, Buenos Aires, Argentina.

⁽⁴⁾ Escuela de Ciencia y Tecnología e Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA), Universidad Nacional de San Martín, CONICET, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

⁽⁵⁾Laboratorio de Micro y Nanofluídica y Plasma, Facultad de Ingeniería, Universidad de la Marina Mercante, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): amarquez@df.uba.ar

1. RESUMEN

El dióxido de titanio ha sido extensamente investigado debido a sus excepcionales propiedades físicas y químicas que lo convierten en un material atractivo para una gran variedad de aplicaciones. La super-hidrofilicidad foto-inducida por luz UV ha despertado el interés en el empleo de películas de TiO_2 como superficie anti-niebla o autolimpiante [1]. La preparación de películas de TiO_2 ha sido desarrollada por una gran variedad de técnicas. Entre ellas, la deposición por arco catódico (CAD) ha demostrado ser un método eficiente para la producción de películas delgadas uniformes, con buena adhesión al sustrato y alta fotoactividad [2].

En este trabajo se prepararon películas delgadas de TiO_2 por CAD sobre sustratos de vidrio, y se estudiaron los cambios en su mojabilidad al ser los films expuestos a irradiación de una lámpara UV o a una descarga de barrera dieléctrica (DBD) [3] en aire a presión atmosférica. La mojabilidad fue evaluada a través de mediciones de ángulo de contacto entre la superficie y gotas de agua desionizada. Se analizaron los cambios variando el tiempo de exposición de los films a la DBD y a la lámpara UV. Además, se monitoreó la evolución del ángulo de contacto luego de los tratamientos. Los films también fueron caracterizados por microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

En la Figura 1 se presentan gráficos para el ángulo de contacto en función del tiempo de tratamiento con la descarga DBD y con la lámpara UV. Puede observarse que la descarga DBD convirtió a los films en super-hidrofílicos en tiempos más cortos comparados con los tiempos hallados cuando se empleó la lámpara UV.

El ángulo de contacto varió de ~80° a menos de 10° en aproximadamente 30 s con la DBD, mientras que con la lámpara UV se requirieron 30 min. Además, se observó que el tratamiento fue reversible, recuperando los films su estado inicial un cierto tiempo luego de los tratamientos. Este tiempo de recuperación también fue considerablemente menor en el caso de las muestras tratadas con la descarga DBD. Según las imágenes obtenidas por AFM, las superficies de las muestras después de ser tratadas con la DBD cambiaron su morfología, presentando menor tamaño de grano y una rugosidad levemente superior.

La rápida disminución del ángulo de contacto, y el corto tiempo de recuperación, hacen que el tratamiento de películas delgadas de TiO_2 con descargas DBD sea idóneo para aplicaciones donde se requiera una super-hidrofilicidad reversible y controlable.



Figura 1. Angulo de contacto en función del tiempo de tratamiento con DBD o de iluminación con UV.

2. REFERENCIAS

1. Zhang, L., Dillert, R., Bahnemann, D. and Vormoor, M. Photo-induced hydrophilicity and self-cleaning: models and reality. Energy and Environmental Science, 2012. 5: p. 7491–7507.

Kleiman, A., Meichtry, J.M., Vega, D., Litter, M.I. and Márquez, A. Photocatalytic activity of TiO2 films prepared by cathodic arc deposition: Dependence on thickness and reuse of the photocatalysts. Surface & Coatings Technology, 2020. 382: 125154.
 Kogelschatz. U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003. 23(1): p. 13–46.



Andrea Gomez Sanchez^{(1,2)*}, María Rosa Katunar⁽³⁾, Maria Florencia Tano de la Hoz⁽³⁾, Silvia Ceré⁽³⁾

(1) Instituto Multidisciplinario de Investigación y Transferencia Agroalimentaria y Biotecnológica (IMITAB), Universidad Nacional de Villa María, CONICET, Villa María, Argentina.

(2) Laboratorio de Electroquímica Aplicada y Corrosión, Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Villa María, Villa María, Argentina.

(3) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina.

* agomezsanchez.edu@gmail.com

1. RESUMEN

El circonio presenta características que lo hacen una interesante alternativa al titanio como material para implantes permanentes. Posee un módulo elástico más cercano al del hueso que el titanio [1] reduciendo el efecto de tensiones de corte [2], junto con una menor susceptibilidad magnética, que facilita la utilización -cada vez más generalizada- de resonancia magnética nuclear como herramienta de seguimiento y diagnóstico [3,4]. Existen resultados que muestran una menor citotoxicidad [5], menor liberación de iones in vivo [6] excelente biocompatibilidad [7] y capacidad de osteointegración [8] del circonio comparado con titanio.

La importancia de las características superficiales de implantes permanentes, incluyendo tamaño y accesibilidad de poros, rugosidad y cristalinidad, en la bioactividad es un tema de interés, ya que parece ser un factor crucial que rige la interacción de las células vivas con las superficies [9].

Las condiciones de anodizado determinan las características estructurales de las películas anódicas. Anodizando en soluciones orgánicas con iones fluoruro y pequeñas concentraciones de agua pueden obtenerse nanotubos de ZrO_2 sobre circonio [10,11]. La cobertura superficial de la película, la presencia de grietas y discontinuidades, y la adhesión deben ser estudiadas y tenidas en cuenta para asegurar la performance requerida in vivo. Nuestro grupo viene realizando un extenso estudio del efecto de los parámetros de anodizado en la estructura, el efecto de barrera contra la corrosión en SBF y la capacidad de osteointegración in vivo del circonio puro [12,13].

En este trabajo fueron comparadas películas superficiales con nanotubos de ZrO_2 obtenidos en diferentes condiciones de anodizado (de una y varias etapas) buscando los parámetros que permitan la obtención de películas homogéneas, reproducibles, y con estabilidad estructural que favorezca su utilización en implantes permanentes. Se evaluaron películas obtenidas en 1 etapa en solución de NH₄F en glicerol + 1% vol H₂O, con las obtenidas en 2 etapas donde primero se forme una película anódica compacta (anodizado en H₃PO₄) para luego formar los nanotubos en la solución orgánica. En la figura 1.a y b se muestran micrografías SEM de películas obtenidas en 1 etapa, que presentan nanotubos de diámetro homogéneo. Con microscopía óptica, se observa que las películas obtenidas se forman cubriendo la totalidad de la muestra, aunque despegan fácilmente del sustrato (Figura 1.c).



Figura 1. a y b micrografías SEM de circonio anodizado a 60V en solución de NH_4F en glicerol (1% vol H_2O) donde se observan los nanotubos de ZrO_2 . c microfotografía de la superficie de la muestra donde se evidencia el desprendimiento por manipulación la película anódica superficial.

2. REFERENCIAS

1.Alfarraj, A.A., Sukumaran, A., Al, M.D., A Comparative Study of the Bone Contact to Zirconium and Titanium Implants After 8 Weeks of Implantation in Rabbit Femoral Condyles. Odontology 2018. 106: p. 37-44.

2. Cengiz, S., Uzunoglu, A., Stanciu, L., Tarakci, M., Gencer, Y., Direct Fabrication of Crystalline Hydroxyapatite Coating on Zirconium by Single-Step Plasma Electrolytic Oxidation Process. Surface and Coatings Technology 2015. 301: p.74-79.

3. Suyalatu. N.N., Oya, K., Tanaka, Y., Kondo, R., Doi, H., Tsutsumi, Y., Hanawa, T., Microstructure and Magnetic Susceptibility of As-Cast Zr-Mo Alloys. Acta Biomaterialia 2010. 6:p. 1033-1038.

4. Zhou, F.Y., Qiu, K.J., Bian, D., Zheng, Y.F., Lin, J.P., A Comparative In Vitro Study on Biomedical Zr-2. 5X (X 5 Nb, Sn) Alloys. Journal of Materials Science and Technology 2014. 30:p. 299-306.

5. Hanawa, T., Evaluation Techniques of Metallic Biomaterials In Vitro. Science and Technology of Advanced Materials 2002. 3:p. 289-295.

6. Hanawa, T., Metal Ion Release From Metal Implants. Materials Science and Engineering C 2004. 24:p. 745-752.

7. Saldana, L., Mendezvilas, A., Jiang, L., Multingner, M., Gonzalezcarrasco, J., Perezprado, M., Gonzalezmartin, M., Munuera, L., Vilaboa, N., In Vitro Biocompatibility of an Ultrafine Grained Zirconium. Biomaterials 2007. 28:p. 4343-4354.

8. Guglielmotti, M.B., Renou, S., Cabrini, R.L., A Histomorphometric Study of Tissue Interface by Laminar Implant Test in Rats. International Journal of Oral & Maxillofacial Implants 1999. 14: p. 565-570.

9. Bauer, S., Schmuki, P., von der Mark, K., Park, J., Engineering Biocompatible Implant Surfaces. Part I: Materials and Surfaces, Progress in Materials Science 2012. 58:p. 261-326.

10. Zhao, J., Wang, X., Xu, R., Meng, F., Guo, L., Li, Y. Fabrication of High Aspect Ratio Zirconia Nanotube Arrays by Anodization of Zirconium Foils. Materials Letters 2008. 62:p. 4428-4430.

11. Vacandio, F., Eyraud, M., Chassigneux, C., Knauth, P., Djenizian, T, Electrochemical Synthesis and Characterization of Zirconia Nanotubes Grown From Zr Thin Films, Journal of the Electrochemical Society 2010. 157: p K279-K283.

12. Katunar, M.R., Gomez Sanchez, A., Santos Coquillat, A., Civantos, A., Martinez Campos, E., Ballarre, J., Vico, T., Baca, M., Ramos, V., Ceré, S., In Vitro and In Vivo Characterization of Anodised Zirconium as a Potential Material for Biomedical Applications. Materials Science & Engineering C 2017. 75:p. 957-968.

13. Gomez Sanchez, A., Katunar, M., Ceré, S., Structural characteristics and barrier properties of anodic zirconium oxides for biomedical applications, in Nanostructured Anodic Metal Oxides Synthesis and Applications Micro and Nano Technologies. Elsevier. 2020. p.321-347.

COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS (CU-NTC) APLICADOS SOBRE ACERO POR VÍA ELECTROQUÍMICA

C

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Leandro N. Bengoa⁽¹⁾, Pablo Seré⁽¹⁾, Paola Pary⁽¹⁾, Cecilia Deyá⁽¹⁾, José Fernando Bengoa⁽²⁾, Walter Egli⁽¹⁾

⁽¹⁾Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas-CIDEPINT (CICPBA-CONICET-UNLP), La Plata,

Argentina

⁽²⁾ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica-CETMIC (CICPBA-CONICET), M.B. Gonnet, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): l.bengoa@cidepint.ing.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

Desde hace tiempo se vienen estudiando alternativas de recubrimientos auto lubricantes debido a sus ventajas en comparación con los sistemas que necesitan lubricación periódica ya que son más seguros y de libre mantenimiento durante su vida útil. En este sentido los recubrimientos compuestos, comprendidos por una matriz metálica y la dispersión de nanopartículas con capacidad lubricante obtenidos por vía electroquímica son una alternativa muy interesante por sus bajos costos operativos y requerimientos de inversión en equipamiento [1]. En el presente trabajo se obtuvieron recubrimientos de Cu en medio alcalino amigable con el medioambiente (libre de cianuros), utilizando cómo electrolito una mezcla de glutamato de sodio y sulfato de cobre. Para dotar al recubrimiento de capacidad auto lubricante se adicionó, en algunos casos, nanotubos de carbono de multi pared (NTC) y en otros, NTC químicamente activados. Además, durante el proceso de electrodeposición se evaluó el efecto de la agitación por ultrasonido sobre la adherencia, la morfología y el comportamiento tribológico del recubrimiento.

Los depósitos se realizaron en modo galvanostático a una densidad de corriente de 6 A/dm² a 50 °C. Como sustrato se utilizaron barras de acero SAE 1020 de 11,5 mm de diámetro, dejando un área expuesta de 0,1dm². Como electrolito se utilizó 0,2 M CuSO₄·5H₂O y 0,6 M C₅H₈NO₄Na, el pH se ajustó a 8 mediante KOH.

La preparación superficial de las muestras se llevó a cabo mediante limpieza anódica en 70 g/L de RAC 1134 (Proquigal®), durante 1 minuto a 60 °C y 1 A de corriente. Posteriormente, se decaparon en $H_2SO_4 10\%$ V/V a temperatura ambiente durante 1 min.

Para dispersar los NTC y, en algunos casos para agitar el electrolito durante la electrodeposición, se utilizó un agitador por ultrasonido Testlab TB04 de 40KHz de frecuencia y una potencia nominal de 160W. Los NTC se adicionaron al electrolito en una concentración de 1 g/L. La activación de los NTC Se llevó a cabo por calentamiento a reflujo en una solución HNO₃ 3M durante 6 hs a ebullición. Se colocaron 300 mg de NTC y 1,5 litros de ácido en un balón con refrigerante acoplado. Previo al filtrado de la muestra, el ácido se diluyó hasta alcanzar un pH de 6,5 para no dañar el papel de filtro. En la tabla 1 se detallan las condiciones de los ensayos de cada muestra.

Muestra	Agitación x Ultrasonido	NTC	NTC Activados
Cu	NO	NO	NO
NTC	NO	SI	NO
NTCA	NO	NO	SI
Cu-US	SI	NO	NO
NTC-US	si	SI	NO
NTCA-US	SI	NO	SI

Tabla 1: Condiciones de los ensayos realizad	los.
--	------



Para los ensayos tribológicos se utilizó un tribómetro "ball on ring" la carga normal aplicada fue de 2,5N durante 2 minutos. La velocidad de rotación fue de 120 rpm y como contramuestra se utilizó una bolilla de 6,3 mm de diámetro de acero AISI 52100. El coeficiente de roce (CR) se calculó de acuerdo a la norma ASTM G115.

De los resultados se puede inferir que la agitación por ultrasonido, en estas condiciones, es determinante para obtener recubrimientos de Cu o Cu-NTC de adecuada adherencia y aspecto superficial. En los depósitos obtenidos con agitación ultrasónica, los NTC tanto activados como sin activar fueron incorporados al recubrimiento, esto puede observarse en la figura 1a, donde los NTC conservan su longitud original (aprox. 4-5 μ m) pero aumentan su diámetro considerablemente al ser recubiertos por Cu, pasando de 100 a 300 nm aproximadamente. Los NTC modifican las condiciones de nucleación del recubrimiento disminuyendo el tamaño de los cristales de Cu. Esto produce un marcado cambio en la morfología superficial y en las propiedades del recubrimiento (Fig 1b y c).



Figura 1. Fotografías SEM antes del ensayo tribológico: a) muestra NTC-US (10000X), b) muestra Cu-US (2000X), c) muestra NTC-US (2000X) y fotografías SEM luego del ensayo tribológico: d) muestra Cu-US (500X), e) muestra NTC-US (500X), f) muestra NTCA-US (500X)

Con respecto al comportamiento tribológico, los recubrimientos obtenidos sin agitación mostraron un desempeño inestable. El recubrimiento se va rompiendo en los primeros estadios del ensayo alcanzando valores promedios del CR de 0,39 a mitad del mismo, CR similar al obtenido sobre acero. Por otro lado, en los recubrimientos obtenidos con agitación, el comportamiento tribológico mejoró considerablemente. No hubo desprendimiento del recubrimiento en ninguno de los ensayos realizados, indicando una adecuada adherencia al sustrato. En las muestras Cu-US se observó una primera meseta con valores promedios de CR=0,16 y posteriormente, otra con valores de CR=0,27. Esto indica que el mecanismo de desgaste cambia durante el ensayo. La incorporación de NTC mejoró aún más el comportamiento tribológico, obteniéndose durante todo el ensayo un comportamiento estable con valores promedio del CR=0,13. El mejor comportamiento se obtuvo con la incorporación de los NTC activados, alcanzando valores promedio de CR=0,1. En la figura 1 d, e y f se pueden observar fotografías SEM de las huellas de desgaste luego del ensayo tribológico de las muestras obtenidas con agitación.

2. REFERENCIAS

1.M. Ghorbani, M. Mazaheri, A. Afshar, Wear and friction characteristics of electrodeposited graphite–bronze composite coatings, Surf. Coatings Technol, 2005. 190 p. 32–38.



SÍNTESIS DE MOS2 Y ATAQUE QUÍMICO CON H₂O₂: UN NUEVO MÉTODO PARA CONTROLAR EL ESPESOR Y OPTIMIZAR SU ACTIVIDAD SERS PARA LA DETECCIÓN DE RODAMINA 6G

Carlos Monzón*, Karen Navarro, Franco Eroles, Juan De Paoli y Martín Patrito

Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), Universidad Nacional de Córdoba, CONICET, Haya de la Torre esq. Medina Allende 5000, Córdoba, Argentina

* carlos.monzon.somazzi@gmail.com

1. RESUMEN

La espectroscopía Raman incrementada por superficie, o SERS por sus siglas en inglés, es un área de la espectroscopía Raman que ha destacado debido a su excepcional sensibilidad para la detección e identificación de compuestos químicos y biológicos a través de sus huellas espectroscópicas [1].

Desde la observación de este incremento por primera vez en 1974 [2], la mayoría de las investigaciones se centraron en los nanomateriales plasmónicos de metales como Au y Ag tanto en suspensiones coloidales como en el desarrollo de sustratos nanoestructurados, ya que presentan aumentos excelentes en la respuesta espectroscópica, debido al fuerte campo electromagnético local que deriva de la resonancia del plasmón superficial, conocido como mecanismo electromagnético. Sin embargo, en cuanto al uso de sustratos nanoestructurados de metales nobles para su aplicación en SERS, existen algunas desventajas como el alto costo, baja selectividad, estabilidad y reproducibilidad, como así también la carencia de biocompatibilidad, ya que pueden actuar como catalizadores en reacciones secundarias [1].

En este escenario, los sustratos SERS basados en nanomateriales no plasmónicos, si bien muestran menores amplificaciones en la señal Raman, se presentan como una alternativa muy prometedora para solventar estos problemas. Además, se ha encontrado que los aumentos en la respuesta espectroscópica están fuertemente relacionados con el tamaño del material, la morfología de la muestra, cristalinidad, la orientación de los cristales y con los defectos de superficie, lo que ha abierto la posibilidad de optimizar la activación de los sustratos a partir del diseño de síntesis y a la ingeniería de defectos [3].

Entre los materiales no plasmónicos, el MoS_2 se ha convertido en el foco de muchos estudios desde su implementación por primera vez en 2014 para la detección de Rodamina 6G (R6G) [4], debido a su gran estabilidad en medios ácidos y básicos, como así también a la capacidad de modificar sus propiedades a través del número de capas. Al respecto, se encontró que para la detección de R6G, la respuesta Raman es mayor para la monocapa de MoS_2 , mientras que cae significativamente para el material masivo [5].

No obstante, mediante la activación del sustrato a partir del diseño de síntesis se han logrado obtener incrementos excelentes cuando se sintetiza MoS_2 con sus cristales verticalmente orientados respecto al sustrato [6]. En este contexto, la sulfurización de películas predepositadas de Mo se ha impuesto como un método robusto que permite formar MoS_2 con sus capas verticalmente orientadas, con gran uniformidad, reproducibilidad y con control preciso el espesor de MoS^2 . Cuando los depósitos de Mo son suficientemente gruesos (\geq 3nm), predomina el crecimiento vertical de los cristales [7].

Por otro lado, en cuanto a la ingeniería de defectos del MoS_2 para su aplicación en SERS, se han planteado numerosas estrategias como el tratamiento térmico [1,8], tratamiento con plasma de Argón [4], etc. Por su parte, el H_2O_2 es conocido por su capacidad oxidante, y en los últimos años se ha demostrado su efectividad para la generación controlada de defectos, la cual depende de su



concentración, de la temperatura y del tiempo de inmersión [9,10]. Sin embargo, su efecto sobre la activación de MoS₂ para SERS no se ha investigado.

En este trabajo se sintetizaron películas de MoS₂ con una alta proporción de cristales verticalmente orientados respecto al sustrato, a partir de la sulfurización a 900° de películas de 10nm Mo sobre un wafer de SiO₂/Si. Estas películas se introdujeron en una solución de H2O2 diluido y se estudió su efecto en el tiempo. La variación del espesor en función del tiempo de inmersión se evaluó mediante elipsometría espectroscópica, los cambios morfológicos se siguieron mediante SEM, y la actividad como sustrato SERS se estudió mediante espectroscopía Raman, utilizando Rodamina 6G como sonda Raman. Por último, la composición y el entorno químico de los átomos en las películas de MoS₂ se caracterizaron mediante XPS.

Se encontró que el espesor elipsométrico efectivo de la película de MoS₂ disminuye con el tiempo de inmersión, corroborado por Raman, XPS, y SEM (Figura 1.a). A su vez, de la evaluación como sustrato SERS se obtuvo que a tiempo cero se obtienen incrementos en la respuesta espectroscópica para una concentración baja de 5×10^{-6} M, y que existe un tiempo de inmersión en el cual la activación del sustrato es máxima para la detección de R6G mientras que a tiempos mayores la actividad Raman decae notablemente (Figura 1.b).

Nuestro trabajo brinda un método simple, económico, y con variables de control preciso, para generar MoS₂ verticalmente orientado con una excelente actividad SERS, y abre la puerta a su potencial aplicación en otros dicalcogenuros.



Figura 1. a) Espesor elipsométrico de película de MoS, y b) espectros Raman obtenidos a diferentes tiempos de inmersión en solución de H₂O₂.

2. REFERENCIAS

1.Zheng, Z., Cong, S., Gong, W., Xuan, J., Li, G., Lu, W., ... & Zhao, Z., Semiconductor SERS enhancement enabled by oxygen incorporation. Nature communications, 2017. 8(1): p. 1-10.

2. Fleischmann, M., Hendra, P. J., & McQuillan, A. J., Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. Chemical physics letters, 1974. 26(2): p. 163-166.

3. Lan, L., Gao, Y., Fan, X., Li, M., Hao, O., & Qiu, T., The origin of ultrasensitive SERS sensing beyond plasmonics. Frontiers of Physics, 2021. 16(4): p. 1-26.

4. Sun, L., Hu, H., Zhan, D., Yan, J., Liu, L., Teguh, J. S., ... & Shen, Z., Plasma modified MoS2 nanoflakes for surface enhanced Raman scattering. small, 2014. 10(6): p. 1090-1095.

5. Lee, Y., Kim, H., Lee, J., Yu, S. H., Hwang, E., Lee, C., ... & Cho, J. H., Enhanced Raman scattering of rhodamine 6G films on two-dimensional transition metal dichalcogenides correlated to photoinduced charge transfer. Chemistry of Materials, 2016. 28(1): p. 180-187

6. Majee, B. P., Srivastava, V., & Mishra, A. K., Surface-enhanced Raman scattering detection based on an interconnected network of vertically oriented semiconducting few-layer MoS2 nanosheets. ACS Applied Nano Materials, 2020. 3(5): p. 4851-4858.

7. Vangelista, S., Cinquanta, E., Martella, C., Alia, M., Longo, M., Lamperti, A., ... & Molle, A., Towards a uniform and largescale deposition of MoS2 nanosheets via sulfurization of ultra-thin Mo-based solid films. Nanotechnology, 2016. 27(17): 175703

8. Yan, D., Qiu, W., Chen, X., Liu, L., Lai, Y., Meng, Z., ... & Zhan, D., Achieving high-performance surface-enhanced Raman scattering through one-step thermal treatment of bulk MoS2. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. 122(26): p. 14467-14473.

Wang, X., Zhang, Y., Si, H., Zhang, Q., Wu, J., Gao, L., ... & Zhang, Y., Single-atom vacancy defect to trigger high-efficiency hydrogen evolution of MoS2. Journal of the American Chemical Society, 2020. 142(9): p. 4298-4308.
 Xu, C. Y., Qin, J. K., Yan, H., Li, Y., Shao, W. Z., & Zhen, L., Homogeneous surface oxidation and triangle patterning of

monolayer MoS2 by hydrogen peroxide. Applied Surface Science, 2018. 452: p. 451-456.

ELECTROPULIDO DE ACERO INOXIDABLE AISI 316L

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Ignacio M. Carro^{(1),} Diego A. Colombo^{(2)*}

⁽¹⁾Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina ⁽²⁾Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): diegocolombo@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Un sector importante de la industria de Mar del Plata está abocado a la producción y exportación de máquinas procesadoras y envasadoras de productos alimenticios o farmacéuticos y de equipos de tratamiento de aguas. Ninguna de ellas debe comprometer la salud pública, lo que conlleva exigentes requerimientos sobre materiales, diseño y tecnologías de producción de cada una de las piezas constitutivas de las mismas, principalmente de aquellas que tienen contacto directo con el producto que procesa o contiene.

En cuanto a las características de los materiales a emplear en la construcción de las piezas sometidas a esfuerzos mecánicos y en contacto con productos de diferente agresividad química, se requiere alta resistencia mecánica, excelente resistencia a la corrosión, buena maquinabilidad, soldabilidad y biocompatibilidad. El acero inoxidable AISI 316L es un material adecuado para tal fin. Sin embargo, se debe tomar en cuenta su calidad metalúrgica, ya que la presencia de residuos del proceso de obtención, como son las inclusiones no metálicas (principalmente sulfuros), pueden afectar su comportamiento mecánico y principalmente su resistencia a la corrosión [1].

El proceso de acabado de las piezas, el cual constituye la fase final de su fabricación, deberá proveer superficies continuas, de baja rugosidad, libres de tensiones residuales y sin alteración de las propiedades microestructurales del material, para evitar zonas de estancamiento que propicien la degradación del producto y, fundamentalmente, la corrosión de las mismas [2]. El proceso de acabado más comúnmente empleado en la industria es el pulido mecánico con abrasivos muy finos, el cual elimina una capa superficial de unos pocos micrones o centésimas de milímetros.

El electropulido es otro proceso aplicable para el acabado de piezas. Este se basa en el principio de la electrólisis, debido a la acción de un flujo de corriente entre un cátodo (placa metálica auxiliar) y un ánodo (la pieza a pulir), dentro de una solución empleada como electrolito. Los tiempos de tratamiento son relativamente cortos (entre 2 y 30 minutos). Puede aplicarse en principio a piezas de cualquier forma o tamaño, incluyendo las estructuralmente débiles pues no hay contacto, ni esfuerzos sobre las mismas. Se obtienen superficies con una textura superficial uniforme, libres de tensiones residuales de naturaleza mecánica o térmica, fáciles de limpiar y de baja rugosidad. Respecto del pulido mecánico presenta diversas ventajas, debido al tiempo e insumo de mano de obra sustancialmente menores, la elevada repetividad en las características superficiales y la ausencia de rayas e incrustaciones de partículas abrasivas [3].

En este trabajo, se analizaron las características superficiales y la resistencia a la corrosión de probetas de acero inoxidable AISI 316L electropulidas en una solución de ácido sulfúrico, ácido fosfórico y agua, para evaluar su aplicabilidad a piezas de máquinas de uso farmacéutico y/o alimentario. Se evaluó también la influencia de los parámetros del proceso de electropulido (voltaje, temperatura, tiempo, material del cátodo y distancia al mismo) y se hallaron sus valores óptimos.



Tomando como base resultados previos y habiendo encontrado las condiciones de procesamiento óptimas, se efectuaron ensayos de electropulido sobre probetas con distintas geometrías (prismáticas y de revolución), tamaños y acabados iniciales. Se determinaron las características superficiales de las probetas antes y después del electropulido (microestructura, fases presentes, dureza, rugosidad y ondulación), mediante microscopía óptica, difracción de rayos X, ensayos de microindentación y perfilometría de contacto. Para evaluar el comportamiento a la corrosión de las probetas antes y después del electropulido se realizaron ensayos de resistencia a la polarización lineal, de espectroscopía de impedancia electroquímica y de polarización potenciodinámica, empleando solución acuosa de NaCl al 3,5% como medio corrosivo. Los resultados indican que el proceso de electropulido sobre AISI 316L disminuye la rugosidad de las muestras si se emplean parámetros adecuados de tiempo, voltaje, temperatura y distancia al

de las muestras si se emplean parámetros adecuados de tiempo, voltaje, temperatura y distancia al cátodo. Sin embargo, la ondulación presenta un comportamiento más irregular. La utilización de cátodos de acero inoxidable en lugar de cátodos de cobre permite la obtención de superficies con menor rugosidad. El electropulido produce la eliminación de la capa superficial deformada y, en caso de estar presente, de la fase martensita. Esto se traduce en una disminución de la dureza superficial. La resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI 316L luego del proceso de electropulido depende de la terminación superficial de partida. Para el caso de los ensayos sobre probetas de revolución, se obtiene una mayor homogeneidad en los valores de los parámetros de rugosidad y ondulación al utilizar un cátodo cilíndrico concéntrico con la probeta, en lugar de cátodos planos.

2. REFERENCIAS

1. T.L. Sudesh L. Wijesinghe, Daniel John Blackwood, Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions. Corrosion Science, 2007. 49(4): p. 1755-1764.

2. Kun Yang, Jirong Shi, Lei Wang, Yingzhi Chen, Chunyong Liang, Lei Yang, Lu-Ning Wang, Bacterial anti-adhesion surface design: Surface patterning, roughness and wettability: A review. Journal of Materials Science & Technology, 2022. 99: p. 82-100. 3. Wei Han, Fengzhou Fang, Fundamental aspects



C

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Eugenia L. Dalibon^{(1)*}, Gonzalo J. Schierloh⁽¹⁾, José Taglioretti⁽²⁾ y Sonia P. Brühl⁽¹⁾

⁽¹⁾Grupo de Ingeniería de Superficies, UTN-FRCU, Concepción del Uruguay, Argentina. ⁽²⁾Coating.Tech by Tantal Flubetech, Santa Rosa de Calamuchita, Córdoba

*Correo Electrónico (autor de contacto): dalibone@frcu.utn.edu.ar

1. RESUMEN

Los aceros inoxidables martensíticos son ampliamente utilizados en la industria donde están expuestos a diferentes mecanismos de desgaste y en ciertas solicitaciones bajo condiciones severas. Para mejorar las propiedades superficiales se pueden utilizar los tratamientos termoquímicos como la nitruración iónica que permite modificar las capas superficiales del material mediante la difusión de nitrógeno y también los recubrimientos que pueden ser depositados por las técnicas de PVD (Physical Vapor Deposition) o PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition). Dentro de estos últimos, se hallan aquellos basados en nitruros o carburos de metales de transición como TiN, TiC, ZrN, CrN, TiCN y TiAlN que se caracterizan por ser recubrimientos cerámicos de alta dureza, y resistentes al desgaste y a la corrosión [1]. También, existen los tratamientos duplex que permiten combinar ambos procesos y obtener propiedades inalcanzables por alguno de ellos separadamente [2].

En este trabajo, se estudió el comportamiento al desgaste adhesivo y abrasivo de un recubrimiento Hyperlox Gold® depositado por PVD utilizando la técnica de magnetrón sputtering en la empresa Coating. Tech. Se evaluó su adhesión y resistencia a la corrosión cuando el recubrimiento fue depositado sobre el acero inoxidable martensítico nitrurado (muestra duplex) y sin nitrurar (muestra recubierta). La nitruración iónica se llevó a cabo en el reactor industrial de la Empresa Ionar S.A. en una atmósfera de 20 % N_2 -80% H_2 , a 390 °C durante 10 horas.

Se analizó la microestructura del recubrimiento y la capa nitrurada por difracción de rayos X utilizando radiación de Cu e incidencia normal. Se observaron el recubrimiento y la capa nitrurada por OM y SEM, y se midió la dureza del recubrimiento utilizando nanoindentación. Se realizaron ensayos de Pin on Disk utilizando diferentes cargas y contraparte de alúmina, ensayos de desgaste abrasivo según la Norma ASTM G65 con una carga de 130 N y 27 minutos de duración. También se llevaron a cabo ensayos potenciodinámicos en una solución de NaCl y ensayos de Scratch Test para evaluar la adhesión.

El recubrimiento Hyperlox está basado en compuestos AlTiN y alcanzó 3 μ m de espesor más una capa superior de 0,5 μ m de TiN (Figura 1) que le otorga el color dorado a la superficie y puede distinguirse en la micrografía óptica de Figura 1. En los ensayos de desgaste abrasivo, no hubo diferencia entre las muestras duplex y recubierta, la pérdida de masa no pudo determinarse, estuvo dentro del error de la balanza. Sin embargo, en los ensayos de desgaste adhesivo, tipo Pin on Disk, el comportamiento fue diferente, las muestras duplex tuvieron mejor comportamiento al desgaste que las muestras sólo recubiertas, especialmente para cargas más altas (Tabla 1). En los ensayos electroquímicos, la muestra duplex tuvo un potencial de corrosión más noble que las demás muestras, y si bien no presentó un comportamiento claramente pasivo, fue necesario un potencial mayor para alcanzar determinada densidad de corriente, por ejemplo de 100 μ A/cm²



como puede observarse en la Tabla 1. En cuanto a la adhesión, la muestra duplex presentó una carga crítica mayor que la muestra recubierta.



Figura 1. Imagen SEM de la sección transversal del recubrimiento (izquierda), micrografía óptica del recubrimiento (derecha).

Muestras	Pérdida de	Volumen desgastado	Potencial de	Potencial	Carga
	masa (mg)	PoD 10 N	corrosión	(mV) para	critica
	ASTM G65	$(x10^{-3} mm^3)$	(mV)	$100 \mu A/cm^2$	(N)
Duplex	Indetectable	16 ± 2	-0,354	1420	90
Recubierta	Indetectable	26 ± 3	-234	-97	60
Nitrurada	-	82 ± 5	-396	190	
Patrón	-		-408	-97	

Tabla 1. Resumen de los resultados obtenidos en los diferentes ensayos

2. REFERENCIAS

1. Mejía H. D.V., D. Perea, G. Bejarano G., Development and characterization of TiAlN (Ag, Cu) nanocomposite coatings deposited by DC magnetron sputtering for tribological applications. Surface and Coatings Technology, 2020, 381: p. 125095. 2. Rousseau F., Partridge J.G., Mayes L.H., Toton J.T., Kracica M., McCulloch D.G., Doyle E.D., Microstructural and tribological characterisation of a nitriding/TiAlN PVD coating duplex treatment applied to M2 High Speed Steel tools. Surface and Coatings Technology, 2015, 272: p. 403–408.



Edgar Villegas, Leandro Ramajo, Rodrigo Parra, Federico Schipani*

Instituto de Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico: fschipani@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La pandemia de COVID-19 ha traído una mayor necesidad de información sobre el aire que respiramos en ambientes interiores, ya que la concentración de CO_2 presente en un ambiente cerrado se puede relacionar directamente con la calidad del aire. Si bien no es posible detectar el virus del COVID con un sensor de gases, es posible saber cuándo el aire está "viciado", ya que cuando se indiquen altas concentraciones de CO_2 en el ambiente será necesario ventilar, y así, además del CO_2 producto de nuestra respiración, se irán del ambiente las partículas respiratorias que exhalamos, las cuáles podrían contener al virus del COVID.

En este trabajo se estudió la respuesta eléctrica de una película delgada (1.6 µm) de ZnO depositada sobre vidrio mediante la técnica de spray pyrolysis, ante la presencia de dióxido y monóxido de carbono a diferentes concentraciones, medidas a temperatura ambiente, con el objetivo de construir un sensor de Co₂. A partir del difractograma de DRX, se puede observar que la película presenta estructura típica del ZnO, con los picos principales correspondientes a la familia de planos (100), (002), (101), y una notoria preferencia de crecimiento hacia el plano (100) respecto a los demás. Las observaciones por microscopía electrónica de barrido muestran que el material posee una morfología de grano de tipo alargada con tamaño de grano promedio de 250 nm, que corresponde al crecimiento preferencial del plano (100). Dicha morfología presenta mayor porosidad con respecto a la morfología de discos planos hexagonales que se presenta comúnmente en películas más delgadas depositadas con la misma técnica [1]. Por lo tanto, exhibe un mejor comportamiento en el intercambio gaseoso y quimisorción de gases sobre su superficie. De las medidas de espectrofotometría de la película de ZnO, se calcula una transmitancia óptica superior al 70% en el rango visible del espectro electromagnético. Esto indica una alta transparencia a pesar del espesor de la película. A partir de una gráfica Tauc se calculó el valor del band gap entre 3,2 y 3,3 eV, lo cual coincide con lo reportado en la bibliografía [2].

La Figura 1a muestra la respuesta relativa al CO_2 en diferentes concentraciones, medidas a temperatura ambiente, siempre en una atmósfera de aire sintético y un flujo total constante de 0.2 l/min. A los 60 segundos de exposición ya se puede detectar una respuesta. La respuesta máxima se alcanza en el orden de los 10 minutos de exposición. Es importante diferenciar CO_2 de CO en ambientes interiores, ya que este último es mortal y producto de la mala combustión de artefactos a gas, entre otros. En principio, esto es posible ya que la película responde a estos gases en rangos diferentes (Figura 1b). La respuesta de la película al CO_2 en concentraciones que van hasta los 5000 ppm es de 0,5%, mientras que la respuesta a concentraciones de CO entre 50-800 ppm está en el rango 4-9 %. Las cotas para el CO se toman en 50 ppm como la máxima concentración permitida por Normativa Argentina a la exposición prolongada y 800 ppm como una concentración letal para la exposición durante 1 hora. Para el CO_2 , la concentración en espacios poco ventilados debería ser del orden de 1000-2500 ppm y en ambientes bien ventilados, 400-500



ppm. Aunque no es un sensor de CO, este podría alertar ante la presencia de concentraciones peligrosas, mayores a 50 ppm.

Un dispositivo sensor conformado con esta película tendrá bajo consumo eléctrico ya que no se necesita calentar la muestra para la detección y posiblemente pueda energizarse con pequeñas celdas solares.



Figura 1. a) *Respuesta relativa vs. tiempo para diferentes concentraciones de CO*₂ *b*) *Respuesta relativa al CO y Co*₂.

[1] E. A. Villegas, C. M. Aldao, R. Savu, L. A. Ramajo, and R. Parra, Phys. status solidi, vol 215, n. 11, p. 1800107 (2018).

[2] A. Hafdallah, F. Yanineb, M.S. Aida, N. Attaf, J. All. and Comp. 509, pp. 7267–7270 (2011).



Gastón Pascual⁽¹⁾, Javier Perez⁽¹⁾, Mirta Aranguren⁽¹⁾, Verónica Mucci^{(1)*}

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: vmucci@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El aprovechamiento integral de los recursos renovables para reducir el impacto negativo de la actividad humana en el medio ambiente es un tema ya instalado en la sociedad, tanto en los sectores políticos como académicos, industriales y en el público en general. La transición, que comenzó hace unos años y actualmente está cada vez más en boga, al uso de productos bioderivados que permitan reducir la huella de CO_2 en los materiales desechados, y en muchos casos mejorar la biodegradabilidad de materiales poliméricos es un tema que preocupa a todos. Los usuarios son muy conscientes de que el uso de materiales provenientes de la industria del petróleo es altamente perjudicial para el medio ambiente. Por esta razón, se ha renovado la investigación de productos derivados de la biomasa, desarrollándose desde combustibles hasta novedosos materiales que se incorporan en productos finales de alto volumen y/o alto valor agregado como los dedicados a la industria automotriz y a la de envases [1,2].

En nuestro país, generador de productos primarios, el desafío que se nos presenta consiste en el desarrollo de nuevas materias primas con alto contenido de carbono proveniente de la biomasa, para poder obtener productos bio-derivados que permitan incrementar su valor de mercado [3]. Entre estos productos primarios, la Argentina es un gran productor de aceites vegetales, que tienen uso en la industria alimenticia, pero también en pinturas, barnices, lubricantes y en los últimos años en la producción de bio-combustible. La búsqueda de nuevas alternativas de uso coincide con el trabajo que se realiza desde los centros de investigación para desarrollar matrices poliméricas a partir de estos aceites. Una modificación de los mismos permite formular polioles, los cuales pueden utilizarse en la producción de poliuretanos (PU), que por su versatilidad encuentran numerosas aplicaciones finales (ej: adhesivos, elastómeros, espumas, barnices) [4]. Estos bio-PU son sin embargo solubles en solventes orgánicos, y así su aplicación como barnices o films protectores es al menos cuestionable desde el punto de vista ambiental y de salubridad para el usuario. Es por esta razón que se han desarrollado PU que pueden ser vehiculizados, y así aplicados, en suspensión acuosa. En el caso particular de este trabajo, el objetivo fue la formulación de suspensiones acuosas a partir de mezclas en diferentes proporciones de poliuretanos (WBPU, por sus siglas en ingles), que se sintetizaron utilizando de aceites vegetales o dioles biodegradables. En todos los casos se estudió la relación entre la composición de la formulación utilizada y las propiedades finales: ópticas, térmicas, superficiales, viscoelásticas de dichos films. El objetivo último es obtener la mejor formulación para utilizarlos como recubrimientos.

Para la preparación de la mezcla se utilizaron tres WBPU: CO-TA, basado en aceite de ricino (CO) y utilizando como emulsificador ácido tartárico (TA), proveniente de desechos de la industria vitivinícola; PCL-TA, basado en un diol de policaprolactona (PCL), que no es de base biológica, pero es biodegradable y TA como emulsificador y PCL-DMPA, basado en PCL y utilizando como emulsificador ácido dimetilolpropanoico (DMPA), que es el más utilizado en la literatura, pero de origen sintético. Las proporciones de las mezclas preparadas mediante sonicación, se detallan en la tabla 1.



ppm. Aunque no es un sensor de CO, este podría alertar ante la presencia de concentraciones peligrosas, mayores a 50 ppm. Un dispositivo sensor conformado con esta película tendrá bajo consumo eléctrico ya que no se necesita calentar la muestra para la detección y posiblemente pueda energizarse con pequeñas celdas solares.

	Porcentaje en peso de cada
Nomenclatura del WBPU mezcla	WBPU
CO-TA(60)/ PCL-TA(40)	60:40
CO-TA(70)/ PCL-TA(30)	70:30
CO-TA(80)/ PCL-TA(20)	80:20
CO-TA(60)/PCL-DMPA(40)	60:40
CO-TA(70)/PCL-DMPA(30)	70:30
CO-TA(80)/PCL-DMPA(20)	80:20

 Tabla 1. Detalle de las formulaciones preparadas y su nomenclatura.

Se obtuvieron films trasparentes de entre 200 y 330 micrones de espesor, utilizando la técnica de casting. En el caso de los films preparados con los WBPU-PCL, luego de dos días se vuelven opacos, debido a que la PCL es lineal y cristaliza [5]. Para evaluar el porcentaje de cristalización se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX) que mostró que a medida que la fracción de CO-TA aumenta, disminuye la cristalinidad de la muestra, pero la reducción no es lineal y muestra diferencias entre los poliuretanos preparados con diferente emulsificante interno. Se estudió la temperatura de transición vítrea, así como también la temperatura de fusión (dependiendo de la muestra), mediante calorimetría diferencial dinámica (DSC). Se determinó el porcentaje de gel de cada film, mediante la extracción con tolueno y como se esperaba, debido a la naturaleza de los dioles con los cuales se sintetizaron los WBPU, el CO-TA resultó altamente insoluble (fracción de gel>90%), mientras que los films que contienen PCL se solubilizaron en gran proporción (fracción de gel<2.5%). Con respecto a las mezclas, si se pudiera extraer completamente el contenido de los WBPU que contienen PCL, el porcentaje de gel sería cercano al contenido porcentual del CO-TA en la muestra. De los resultados experimentales se obtuvo que para los films con el contenido más bajo de CO-TA (60% en peso), el porcentaje de gel medido fue ~ 61 y 59 para las muestras CO-TA (60)/PCL-TA (40) y CO-TA(60)/PCL-DMPA(40), respectivamente. A medida que crece el contenido de CO-TA en los films, este interactúa o encierra al WBPU-PCL, inhibiendo la extracción, de modo que el porcentaje de gel experimental fue más alto que el valor esperado. Por ejemplo, para el film con 80 % en peso de CO-TA, los valores obtenidos fueron ~ 86 % y 88 % para las muestras CO-TA(80)/PCL-TA(20) y CO-TA(80)/PCL-DMPA(20), respectivamente.

2. REFERENCIAS

1. Desroches M, Escouvois M, Auvergne R, Caillol S, Boutevin B. From Vegetable Oils to Polyurethane Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products. Polymer Reviews, 52:38-79, 2012.

2. Verónica L. Mucci, M. E. Victoria Hormaiztegui and Mirta I. Aranguren. Plant oil-based waterborne polyurethanes: a brief review. Journal of Renewable Materials. Vol.8, No.6, 2020.

3. (COBIOMAT) Comisión Nacional Asesora en Biomateriales, Coordinación de Innovación y Biotecnología de la secretaría de Alimentos, Bioeconomía y Desarrollo Regional del Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca (MAGyP). Iniciativa bioplásticos, Disposición 3/2021. https://www.boletinoficial.gob.ar/detalleAviso/primera/253610/20211129.

4. Hormaiztegui, MEV, Mucci, M., Santamaria-Echart, A., Corcuera, MA., Éceiza, A., and Aranguren, MI., Waterborne polyurethane nanocomposites based on vegetable oil and microfibrillated cellulose J. App. Polym. Sci., 133 (47), 44207, 2016.

5. J. H. An, H. S. Kim, D. J. Chung, D. S. Lee. Thermal behaviour of poly(ε-caprolactone)-poly(ethylene glycol)-poly(ε-caprolactone)tri-block copolymers. Journal of materials science 36, 2001.



C

Ingrith Cuellar Berrio*, Ana Coral Scanonne, Facundo Altuna, Cristina Hoppe.

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

ingrith.cuellar@intema.gob.ar

1. RESUMEN

La mojabilidad, s, está referida a cómo un líquido interactúa con la superficie sólida (o líquida) que lo soporta, teniendo en cuenta el medio gaseoso que los circunda. Este fenómeno es estudiado debido a su importancia y presencia en muchos ámbitos, como por ejemplo en la aplicación de pinturas, en el diseño de recubrimientos delgados de protección y en las propiedades de adhesión/repulsión de líquidos [1,2]. También es importante para explicar fenómenos en sistemas biológicos y naturales, como en el estudio de la dispersión de gotas sobre hojas de plantas, o en la aplicación de gotas sobre el glóbulo ocular. En ciertos casos, las medidas de mojabilidad pueden utilizarse no sólo como herramienta de caracterización del estado final de un material, sino también como una forma de comprender su evolución durante un determinado proceso. El método de medición de los ángulos de contacto, θ , es a través de goniometría de gota sésil (apoyada sobre una superficie). En este caso en particular, se proceden a encontrar i) los ángulos de equilibrio y ii) las variaciones en los ángulos de contacto influenciados por el ángulo de inclinación, α , de la superficie; de esta forma, es posible encontrar los ángulos de avance, θ a, y retroceso, θ r, con los cuales gotas de agua derraman la superficie.

En el caso del material polimérico de nuestro interés, los cambios de mojabilidad pueden dar cuenta de variaciones en la estructura de la red polimérica, movimientos y reorganización de cadenas, formación o eliminación de grupos químicos determinados, etc. Estos cambios pueden estar asociados al avance de una reacción de polimerización, envejecimiento, post-curado, reorganización estructural, etc [3]. En este trabajo se busca determinar el cambio que tiene lugar en la mojabilidad durante los procesos de entrecruzamiento físico que dan lugar a una red covalente adaptable (CAN por sus siglas en inglés) basada en la química epoxi-amina. Las CANs son redes poliméricas entrecruzadas con capacidad de autorreparación, reciclado y reprocesado [4]. Estas propiedades, normalmente impensadas para sistemas poliméricos entrecruzados, se originan en la capacidad de los enlaces que forman la red de ser intercambiados (CANs asociativas) o disociados y re-formados (CANs disociativas) cuando se los somete a cierto estímulo (comúnmente un aumento de temperatura).

En este caso se analizan los cambios en mojabilidad de CANs generadas por entrecruzamiento físico de polímeros lineales basados en la química epoxi-amina. Dichos cambios se analizan en función de variables de síntesis tales como la longitud de cadena pendiente de la amina utilizada, la composición de la mezcla inicial y el tiempo y temperatura de entrecruzamiento. Lo que se busca es determinar posibles cambios estructurales durante el proceso de formación de la red y relacionarlos con las variables de síntesis y las propiedades del material final. Las redes se obtienen luego de un annealing térmico prolongado del polímero lineal obtenido por la reacción de diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA, peso equivalente de epoxi, 174 g por eq.), con alquilaminas de diferentes longitudes de cadena, en este caso, octilamina (OA, 64,625 g por eq.) y dodecilamina (DA, 92,675 g por eq.). Las muestras a caracterizar corresponden a sistemas estequiométricos con partes iguales de cada amina (en equivalentes) y obtenidos en a) masa (o



bulk) y b) en forma de recubrimientos generados por inmersión a velocidad controlada (dip coating). Ambos tipos de muestras son sometidos a diferentes tiempos de annealing prolongado (de 2 hasta 25 horas) a temperatura constante de 100 °C, con el objetivo de transformar polímeros lineales en redes poliméricas físicas a través del tratamiento térmico por encima de su temperatura de transición vítrea [5-7].

Los primeros análisis mostraron que un incremento en el tiempo de annealing térmico conlleva a un aumento de la hidrofobicidad en la superficie de los vitrímeros. Es decir que el entrecruzamiento físico de los polímeros lineales iniciales permite obtener muestras en bulk más repelentes al agua con ángulos de contacto por encima de los 85° (Ver Fig.1), resultado favorable en la búsqueda de materiales candidatos a ser usados como recubrimientos hidrofóbicos autorreparables. El cambio producido promedio fue de 5° y podría estar evidenciando la reorganización gradual de las cadenas alquílicas largas e hidrofóbicas y su orientación preferencial hacia la interfase con el aire.



Fig. 1 Evolución del ángulo de contacto en vitrímeros en función del tiempo de tratamiento térmico (2, 10,20 y 25 horas) a temperatura constante de recocido 100°C.

Las mediciones del ángulo de contacto en función de otras variables tales como el espesor del recubrimiento, la relación másica entre aminas y la temperatura de annealing se encuentran actualmente en curso. Estos análisis son de interés, no sólo por su importancia en la aplicabilidad final de las películas, sino también como una forma de evaluar los mecanismos a través de los cuales ocurre el proceso de entrecruzamiento físico que da lugar a la red polimérica.

Los autores agradecen la financiación de la ANPCyT (Proyecto PICT18-2309), de la UNMdP (Proyecto 15/G592) y del CONICET (PIP 0594).

2. REFERENCIAS

1. Huhtamäki T., Tian X., Korhonen J. T. and Ras H. A., Surface-wetting characterization using contact-angle measurements, Nature Protocols, 2018. 13: p. 1521–1538.

4. Alabiso W. and Schlögl S., The Impact of Vitrimers on the Industry of the Future: Chemistry, Properties and Sustainable Forward-Looking Application, Polymers, 2020. 12(8), p: 1660.

5. Altuna F. I., Antonacci J., Arenas G. F., Pettarin V., Hoppe C. E. and Williams R. J. J., Photothermal triggering of self-healing processes applied to the reparation of bio-based polymer networks, Material research express, 2016. 3 p: 045003.

6. Altuna F. I., Hoppe C. E. and Williams R. J. J., Epoxy vitrimers: the effect of transesterification, Polymers, 2018. 10(1) p: 43.

7. Altuna F. I., Hoppe C. E. and Williams R. J. J., Epoxy vitrimers with a covalently bonded tertiary amine as catalyst of the transesterification reaction, European Polymer Journal, 2019. 113 p: 297-304.

^{2.} de Gennes P. G., Brochar-Wyart F. and Quéré D., Capillarity and wetting phenomena: Drops, bubbles, pearls and waves, Springer, 2003.

^{3.} Urban M. W and Wang S., Self-healing polymers, Nature Reviews Materials, 2020. 5: p.562–583.



OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS INTELIGENTES MODIFICADOS CON AZOCROMÓFOROS

Herrera J. M.*, Ventura L., Penoff M.E., Oyanguren P. A., Galante M. J.

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: jesica.herrera@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los recubrimientos inteligentes son películas especiales con propiedades diseñadas con el objetivo de que puedan reaccionar espontáneamente, debido a mecanismos incorporados de respuesta a estímulos ambientales o externos, como los cambios de luz, presión, químicos, calor, etc. [1-3]

El azobenceno y sus derivados exhiben grandes cambios en la geometría y momentos dipolares como resultado de la irradiación UV-visible debido a la fotoisomerización reversible entre las conformaciones cis y trans, lo que significa que la mojabilidad de las superficies modificadas con azobenceno se puede alterar con este tipo de radiación. Esta radiación convierte la forma trans, termodinámicamente más estable, a su forma cis, menos estable. La exposición al calor, a la luz visible o el almacenamiento en la oscuridad induce la recuperación de los isómeros cis a sus contrapartes trans. [4]

Los recubrimientos inteligentes con foto-respuesta que se pretende desarrollar son autorreparables y fotocrómicos. El concepto de material autorreparable se ha desarrollado fuertemente en los últimos años. [5-6] Durante su vida útil, todos los materiales son susceptibles de ser dañados por exposición a condiciones ambientales y cargas mecánicas mayores a las que pueden soportar. El daño se manifiesta primero a través de la generación de microfisuras que conduce a la formación de una fisura de tamaño crítico. A partir de este punto se produce la ruptura catastrófica del material. Dada la enorme importancia de anticipar esta situación, se han estudiado técnicas de reparación que traten de eliminar las pequeñas fisuras antes que alcancen el tamaño crítico. La autorreparación es posible debido a la reversibilidad de sus uniones covalentes, o por reorganización de su estructura covalente manteniendo constante la densidad de entrecruzamiento. [7-9] En estos casos la reparación se logra térmicamente o por irradiación con luz ultravioleta.

En el presente trabajo se realizaron síntesis a partir del cromóforo 4-fenilazofenol. Se obtuvieron precursores con diisocianato de isoforona y luego, se formaron redes utilizando como monómero DGEBA. Se prepararon films mediante aerografía sobre diferentes sustratos: vidrio, placa de KBr y acero inoxidable austenítico de bajo carbono, y se curaron en estufa. En principio se llevó a cabo la reacción en tubos cerrados con THF, pero se encontró mediante FTIR, que el diisocianato reaccionaba consigo mismo formando ciclos, lo cual evitaba el enlace de los grupos AZO a la red. Se mejoró la síntesis incorporando el diisocianato por medio de goteo durante las 48 hs de la reacción. A través de análisis por FTIR se observó ausencia en las redes de uretanodiona (dímero de diisocianato, subproducto indeseado), epoxi y grupos NCO, lo que indica que la reacción fue completa. La ausencia de ciclos de diisocianato se observa comparando el FTIR del precursor realizado por el primer camino de reacción (Figura 1a) con respecto al realizado incorporando diisocianato por goteo (Figura 1b) a 1776 cm-1. Lo cual indica que la segunda síntesis favoreció la unión del AZO a la red. Se realizó también análisis por espectroscopía UV-visible del precursor y de la red.



Por otro lado, también se está trabajando modificando las redes de azobenceno con flúor en distintas proporciones, con el objetivo de optimizar el contenido de grupos azobenceno en la superficie (por migración durante la síntesis), que es donde se irradia la muestra. La orto-fluoración de los grupos azobenceno en general induce a un aumento significativo del tiempo de vida del isómero cis y a una mayor separación de las transiciones de los isómeros, permitiendo acceder fácilmente a cada isómero irradiando con la longitud de onda adecuada. [10] Actualmente se continúa estudiando los resultados de estas síntesis tanto química como topográficamente.



Figura 1. Comparación de FTIR de ambas síntesis: a) Precursores; b) Redes poliuretano; Ampliación de FTIR en región de carbonilo: c) Deconvolución de FTIR de precursor por primer camino y d) Deconvolución de FTIR por segundo camino de reacción.

2. REFERENCIAS

1. Makhlouf, A. S. H, Handbook of smart coatings for materials protection. Woodhead Publishing Limited, Oxford, 2014.

2. Mathiazhagan, A., Joseph, R. Nanotechnology - A new prospective in organic coating. Int. J. Chem. Eng. Appl., 2010. (2): p. 225-237.

3. Provder, T., Baghdachi, J. Smart Coatings II, Vol. 1002, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, Chapter 1, 2009.

4. Lim et al., Photoreversibly switchable superhydrophobic surface with erasable and rewritable pattern. JACS Comunications, Korea, 2006.

5. Wu D.Y., Meure S., Solomon D., Self-healing polymeric materials: a review of recent developments. Prog. Polym. Sci., 2008. (33): p. 479-522.

6. Murphy E.B., Wudl F., The world of smart healable materials. Prog. Polym. Sci., 2008. (35): p. 223-251.

7. Chen X., Wudl F., Mal A.K., Shen H., Nutt S.R., New thermally remendable highly cross-linked polymeric materials, Macromolecules, 2003. (36): p. 1802-1807.

8. Liu Y.L., Hsieh C.Y., Crosslinked epoxy materials exhibiting thermal remendability and removability from multifunctional maleimide and furan compounds. J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 2006. (44): p. 905-913.

9. Tian Q., Yuan Y.C., Rong M.Z., Zhang M.Q., A thermally remendable epoxy resin, J. Mater. Chem., 2009 (19): p. 1289-129.

10. Knie C., Utecht M., Zhao F., Kulla H., Kovalenko S., Brouwer A. M., Saalfrank P., Hecht S., Bleger D., Chemistry-A European Journal, 2014 (20): p. 16492-16501.


Laura S. Vaca⁽¹⁾, Eugenia L. Dalibón⁽¹⁾, Ana J. Maskavizan⁽¹⁾, Carolina Garín Correa⁽²⁾, Jorge Halabi⁽³⁾, Sonia P. Brühl^{(1)*}

⁽¹⁾ Grupo de Ingeniería de Superficies (GIS), Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional, IConcepción del Uruguay, Argentina

⁽²⁾ Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile. (3)Sudosilo S.A., Córdoba, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): vacal@frcu.utn.edu.ar

1. RESUMEN

El AISI 316L es un acero inoxidable austenítico que, por su alto contenido de cromo, es solicitado, entre otras, por la industria química, como así también para aplicaciones biomédicas. No obstante, para extender su vida útil, es necesario mejorar sus propiedades mecánicas, ya que no presenta buena resistencia al desgaste debido a su baja dureza y alto coeficiente de fricción [1]. Los tratamientos de modificación superficial y los recubrimientos o la combinación de ambos son posibles medios para mejorar sus propiedades tribológicas. La nitruración iónica es un tratamiento de difusión termoquímica asistido por plasma que aumenta la dureza, aunque no siempre preserva su resistencia a la corrosión [2]. Los recubrimientos de TiN presentan muy buena resistencia mecánica y son químicamente inertes, por lo que son muy requeridos para recubrir herramientas de corte, otros componentes de acero de media aleación y últimamente se ha extendido a los aceros inoxidables. Los procesos dúplex, que resultan de la aplicación sucesiva de dos o más técnicas, pueden lograr propiedades que no serían posibles de alcanzar con la aplicación de los procesos individuales [3].

En este trabajo se presentan los resultados de desgaste adhesivo y de corrosión de un recubrimiento PVD TiN comercial depositado por arco catódico sobre AISI 316L nitrurado y sin nitrurar. La nitruración se efectuó en un equipo industrial de la empresa IONAR S.A. en una mezcla de gases: 20 % $N_{\rm 2}$ – 80 % $H_{\rm 2},$ a 400 °C de temperatura, durante 20 horas. Los recubrimientos de TiN se realizaron en un equipo PVD comercial de la empresa Sudosilo S.A., en atmósfera pura de N₂, a 350 °C de temperatura, durante 20 minutos, con las muestras polarizadas a -250 V. La adhesión de los recubrimientos se evaluó con el test de scratch a carga constante. Los ensayos de desgaste por deslizamiento se realizaron con una máquina de pin-on-disk con cargas de 5 N sobre una trayectoria circular de 7 mm de radio para un recorrido de 500 m y como contraparte se utilizó una bolilla de alúmina de 6 mm de diámetro. La resistencia a la corrosión se evaluó con el ensavo de polarización potenciodinámica, en una solución de cloruro de sodio al 3,5 %. Se obtuvieron capas nitruradas de $(10 \pm 1) \mu m$ y espesores de recubrimientos de $(2,0\pm0,2)$ µm. En los ensayos de adhesión todos los recubrimientos soportaron cargas de 25 N sin delaminar. Los resultados de las tasas de desgaste luego del ensayo de pin-on-disk mostraron una gran diferencia entre dos grupos de muestras. Las de acero sin tratar (P) y las sólo recubiertas (R) tuvieron tasas de desgaste de alrededor de 5×10^4 mm³/N, mientras que las muestras nitruradas (N) y dúplex (D) tuvieron una tasa de desgaste dos órdenes de magnitud menor. Esto demuestra que el recubrimiento duro depositado sobre la muestra de 316L sin tratar no soporta solicitaciones de desgaste severas, como las ensayadas en este trabajo, por el efecto "cáscara de huevo", donde hay una alta dureza de la capa externa y una baja dureza del material en el interior. Por otro lado, la nitruración iónica eleva la dureza y la resistencia al desgaste del material, aunque se detectó que en las probetas dúplex el recubrimiento no aportó resistencia al desgaste, pues también se quebró durante el ensayo, evidenciando una mala adhesión. En la Fig. 1 a) se observa la huella con



desgaste abrasivo y oxidativo, exponiendo a la capa nitrurada. En los experimentos de corrosión se confirmó la mala adhesión, pues en la zona ensayada se observó una gran área de delaminación, como se muestra en la Fig. 1 b).

En los ensayos potenciodinámicos se observa que la muestra solo recubierta tiene un comportamiento pasivo, al igual que la muestra patrón, pero con un potencial de corrosión más noble y un potencial de picado más alto. Por otro lado, las muestras nitruradas y dúplex muestran una zona de disolución activa. La muestra dúplex muestra un comportamiento pseudopasivo pero a corrientes muy altas, lo que indica una protección imperfecta.



Figura 1. Micrografías ópticas muestra D: a) huella de desgaste, b) área ensayada en corrosión

Si bien las muestras recubiertas y el acero sin tratar presentaron un mejor comportamiento a la corrosión que las muestras nitruradas y dúplex, los resultados de desgaste indican que no sería conveniente su uso si son sometidas a condiciones de deslizamiento con alta carga.



Figura 2. Curvas de polarización de las distintas muestras

2. REFERENCIAS

1. ASM Handbook Vol. 5. Surface Engineering, ASM International, 1994.

2. Menthe, E., Bulak, A., Olfe, J., Zimmermann, A., Rie, K.T., Improvement of mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding, 2000. 133-134: p. 259-263.

3. De Las Heras, E., D.A. Egidi, D.A., Corengia, P., González-Santamaría, D., García-Luis, A., Brizuela, M., López, G.A., Flores Martinez, M. Duplex surface treatment of an AISI 316L stainless steel; microstructure and tribological behaviour, Surface and Coatings Technology, 2008. 202: p. 2945-2954.



MEDICION DE TENSIONES RESIDUALES EN RECUBRIMIENTOS DE Ni-Cr-B-Si-Fe MEDIANTE DIFRACCION DE RAYOS X

Alejandro Miranda^{(1)*}, Mauricio Morán^(2,3), Hernán Svoboda^(1,3), Miguel Vicente Álvarez^(2,3)

(1) GTSyCM3, INTECIN, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, CABA, Argentina.
 (2) Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (LAHN), CNEA, Argentina.
 (3) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: amiranda@fi.uba.ar

1. RESUMEN

La continua necesidad de la industria de componentes de mayor rendimiento y vida útil, que sean capaces de resistir diferentes procesos de desgaste mecánico, térmico y/o corrosivo, ha generado la necesidad de desarrollar posibles estrategias para mitigar estos efectos. Una de las soluciones utilizadas se encuentra la generación de recubrimientos a través de aspersión térmica (Thermal Spray, TS). Entre esas técnicas, una de la más empleadas es la aspersión térmica por llama (Flame Spray, FS) debida a su sencillez y bajo costo. Entre los materiales para recubrimientos más utilizados se encuentran las aleaciones de base Ni, las cuales son utilizadas cuando se requieren superficies resistentes al desgaste por fricción, a la corrosión y a las altas temperaturas. En particular, aleaciones de Ni-Cr-Si-B-Fe presentan buena resistencia al desgaste abrasivo y adhesivo con aplicaciones en la industria automotriz, aeronáutica, textil y del petróleo [1]. Estos recubrimientos, luego de ser aplicados requieren de un proceso posterior de refusión para disminuir la porosidad del recubrimiento y mejorar su adherencia al material base [2]. Tanto los parámetros de aplicación (número de pasadas, velocidad de pasada, distancia de aplicación, etc.) y de refusión poseen un marcado efecto en la calidad de los recubrimientos, sin embargo, los estudios sistemáticos del efecto de estos parámetros son escasos. Una falla habitual en los recubrimientos es el desprendimiento del mismo del sustrato. La adherencia en condición "como depositada" para FS es en general relativamente baja, debido a que el anclaje con el sustrato es principalmente mecánico. Por este motivo, usualmente se requiere una etapa de refusión a fin de lograr una mayor interacción metalúrgica del recubrimiento con el sustrato. Las tensiones residuales tienen un rol relevante en el desprendimiento del recubrimiento, ya que si superan la adherencia del mismo se produce la falla mencionada. Los parámetros de deposición pueden afectar ambos aspectos [3]. Asimismo, en los recubrimientos que requieren una etapa de refusión, la adherencia que se logra durante la aplicación es un aspecto relevante, a fin de evitar desprendimientos durante la refusión.

Con el objetivo de realizar un estudio sistemático del efecto de los parámetros de aplicación sobre las tensiones residuales, se depositaron una serie de recubrimientos mediante el equipo Rototec 800 (Eutectic-Castolin), empleando acetileno y oxígeno como gases para la generación de la llama, a presiones de 0,7 y 3,0 bar, respectivamente. Se usó un polvo de aleación Ni-Cr-B-Si-Fe como material de proyección (Eutectic-Castolin 13495). El equipo de proyección se montó sobre un robot de 6 ejes ABB 1400. Se recubrieron probetas de acero al carbono de 50 x 50 x 6 mm, previamente blastinadas con el fin de mejorar el anclaje mecánico de las partículas proyectadas. La distancia de proyección fue de 200 mm, realizando pasadas en un mismo sentido, con un desplazamiento de 20 mm en el sentido opuesto, a fin de cubrir toda la superficie de la probeta. Se produjeron dos grupos de probetas, evaluando la cantidad de capas y la velocidad de desplazamiento en cada uno. En el primero grupo de probetas se depositaron recubrimientos con una velocidad de desplazamiento de 3,5 m/min, aplicando 1, 2, 3 y 4 (muestras 1C, 2C, 3C y 4C) capas. En el segundo grupo se obtuvieron recubrimientos con una capa depositados a velocidades



Las mediciones de tensiones residuales se realizaron mediante difracción de rayos X, utilizando el método de sin2 ψ en un difractómetro PANalytical Empyrean equipado con tubo de Cu y cuna de Euler. Se seleccionó la reflexión (331) del Ni y se midió a sin2 ψ = -0,4; -0,2; 0,0; 0,2 y 0,4 y f = 0° y 90°. Para el cálculo de las tensiones residuales se utilizaron las constantes elásticas medidas por rayos X (X-ray Elastic Constants, XEC) del plano (331) del Ni: S₁ = -1,17 TPa⁻¹ y 1/2S₂ = 5,68 TPa⁻¹. La Tabla 1 resume las condiciones de elaboración de cada muestra y los resultados obtenidos en la medición de las tensiones y espesores.



Figura 1. a. Aspecto superficial probetas 1C, H y A. Micrografía del recubrimiento: b. 4C y c. H

	σ - 0° (Mpa)	Δσ	$\sigma \text{ - } 90^\circ (\text{MPa})$	Δσ	Espesor (µm)	Δe
10	C 25	14	35	21	80	5
20	C 36	10	27	24	150	4
30	C 37	16	32	10	210	14
40	C 48	3	36	9	460	30
1,	4 33	11	43	8	170	32
2,	8 34	16	25	15	100	19
3,	5 35	14	35	21	80	5
H	197	5	185	9		
A	195	56	-			
_						

Tabla 1. Resultados obtenidos de tensiones residuales y espesores de las probetas estudiadas.

Se puede observar una leve tendencia al aumento de las tensiones residuales del recubrimiento al aumentar la cantidad de capas, mientras que al variar la velocidad, las mismas no variaron significativamente. Estos resultados podrían relacionarse con la variación del espesor del recubrimiento. Para los casos de las probetas refundidas (tanto A como H) se observa un fuerte aumento de las tensiones residuales medidas.

2. REFERENCIAS

1. J. R. Davis, Handbook of Thermal Spray Technology. 2004.

2. Z. Bergant and J. Grum, Quality improvement of flame sprayed, heat treated, and Remelted NiCrBSi coatings. Journal of Thermal Spray Technology, 2009. 18, no. 3, p. 380–391.

3. S. Sampath, X. Y. Jiang, J. Matejicek, L. Prchlik, A. Kulkarni, and A. Vaidya, Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: An integrated study of Ni-5 wt. % Al bond coats, Materials Science and Engineering: A, 2004. 364, no. 1–2, p. 216–231.



MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS DE TIO, MEDIANTE EL AGREGADO DE NANOPARTÍCULAS DE Ag DURANTE LA SÍNTESIS SOL-GEL

María Virginia Roldán⁽¹⁾, Estanislao Porta⁽¹⁾, Nora Pellegri^{(1)*}

⁽¹⁾Instituto de Física de Rosario (IFIR), Universidad Nacional de Rosario, CONICET, Rosario, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): roldan@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

En los últimos años se registró una creciente demanda en el desarrollo de materiales autolimpiantes capaces de mantener las superficies libres de microbios y adherencia de suciedad. Así, el tratamiento de superficies mediante el depósito de películas delgadas de semiconductores con actividad microbicida y fotocatalítica surge como un método adecuado para otorgar estas propiedades a las superficies sin modificar otras características como color y/o transparencia [1,2]. Cuando los semiconductores absorben fotones con energía superior a la de su band-gap, se generan pares e⁻h⁺ que inician la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS) responsables de los efectos microbicida y fotocatalítico. Sin embargo, la disposición del semiconductor en forma de recubrimiento, puede resultar en una baja magnitud de la actividad fotocatalítica y microbicida. Por esta razón es frecuente recurrir a diferentes estrategias para reforzar la respuesta del material. En particular, en este caso se propone la incorporación de nanopartículas de Ag al recubrimiento. Es de esperar que la incorporación de nanopartículas de Ag modifique las propiedades del TiO₂ de modo tal que aumente la producción de especies reactivas de oxígeno y así en consecuencia se incremente la actividad fotocatalítica.

En este trabajo, se presenta la síntesis sol-gel de recubrimientos de TiO_2 con el agregado de nanopartículas de Ag en la etapa de sol. Las nanopartículas de Ag se prepararon ex situ mediante una técnica de síntesis en medios continuos con el objetivo de controlar el tamaño y distribución de tamaños de las mismas y una distribución homogénea en la matriz de TiO_2 . Se utilizó nitrato de Ag como sal precursora y polivinilpirrolidona como agente estabilizante. Para la solución precursora sol-gel de TiO_2 se utilizó isopropóxido de Ti(IV), ácido acético como agente estabilizante y ácido sulfúrico como catalizador.

Para obtener los recubrimientos, la solución fue depositada por dip-coating sobre portaobjetos de vidrio recubiertos con una capa de SiO_2 (previamente depositada por sol-gel a partir de tetreatilortosilicato), con un posterior tratamiento térmico hasta 450°C. Se realizaron múltiples estudios de FTIR, UV-Vis, DRX, Raman, TEM, AFM y XPS, para caracterizar los recubrimientos obtenidos.

Como resultados, se encontró que la utilización de distintos catalizadores ácidos permitió modificar la estabilidad de los soles. En todos los casos se obtuvieron recubrimientos transparentes libres de fisuras. Se estudió el efecto del agregado de las nanopartículas de Ag sobre las características morfológicas, estructurales y ópticas del TiO₂.

Se evaluaron las propiedades fotocatalíticas de los materiales mediante ensayos que involucraron el estudio de la degradación de naranja de metilo (MO) ante irradiación UV controlada, y se encontró un aumento de la actividad en los recubrimientos con Ag agregada. Se encontró que la adición de Ag aumenta más de 4 veces la tasa de degradación fotocatalítica del TiO₂.

Se investigaron los mecanismos de degradación de orgánicos usando el colorante naranja de metilo como modelo y diferentes inhibidores de ROS alternativamente. Para esto, se agregaron

diferentes inhibidores a la solución de MO. Se agregaron sucesivamente iso-Propanol (i-PrOH, 20 mM), benzoquinona (BQ, 10mM) y yoduro de potasio (KI, 1 mM) para capturar el radical hidroxilo (•OH), el radical superóxido (•O²⁻),agujeros (holes h⁺) y •OH respectivamente. Se identificó al •O²⁻y los h⁺ como los principales intermediarios en la degradación del naranja de metilo en los recubrimientos de TiO₂ y Ag-TiO₂. Complementariamente se estudió la fotocatálisis a diferentes pH, observándose que la velocidad de degradación del colorante MO por parte del TiO₂ se modificaba por efectos superficiales. Finalmente, se concluye que la adición de nanopartículas de Ag no cambia los mecanismos involucrados en el proceso de degradación de orgánicos.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1: Imágenes de microscopia electrónica de transmisión (TEM) de: (a) nanopartículas de Ag-PVP generadas ex situ que fueron incorporadas a la solución precursora sol-gel, (b) imagen de alta resolución de una nanoparticula de Ag-PVP y con FFT asociada, (c) imagen de film de Ag-TiO₂ cristalina en fase anatasa.

2. REFERENCIAS

1. Roldán, V., de Oña, P., Castro, Y., Durán, A., Faccendini, P., Lagier, C., Grau, R., Pellegri, N. Photocatalytical and biocidal activity of novel coating systems of mesoporous and dense TiO₂-anatase containing silver nanoparticles. Materials Science & Engineering C: biomimetic materials, sensors and systems, 2014. 43: p. 630-640.

2. Roldán, V., Castro, Y., Pellegri, N., Durán, A. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous SiO₂/TiO₂ sol-gel coatings doped with Ag nanoparticles. Journal of sol-gel science and technology. 2015. 76: p. 180-194.



PELICULAS DELGADAS FERROELÉCTRICAS EN COMPOSICIÓN LIBRE DE PLOMO DE Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃

Nadia Mamana⁽¹⁾, Nora Pellegri^{(1)*}, Marcelo Stachiotti⁽¹⁾.

⁽¹⁾Instituto de Física Rosario (IFIR), FCEIA-CONICET, Rosario, Argentina

*Correo Electrónico: nadia@fceia.unr.edu.ar

1. RESUMEN

Los materiales de composición $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) son utilizados ampliamente como componentes en memorias de acceso aleatorio ferroeléctricas, memorias de acceso aleatorio dinámicas, actuadores, sensores y otras aplicaciones debido a sus excelentes propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas.[1,2,3] Sin embargo, la alta toxicidad del plomo condujo al desarrollo de materiales piezoeléctricos más amigables con el medio ambiente. En este trabajo presentamos una ruta para la síntesis de películas delgadas de Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ (BCZT). Esta composición libre plomo, es considerada como una de las más prometedoras para reemplazar al PZT en aplicaciones prácticas. Nuestro método de síntesis evita el uso del altamente tóxico 2-metoxietanol y ofrece la ventaja de ser un proceso de preparación simple y rápido a través del uso de una ruta de quelatos.

Para la obtención de películas delgadas, se comenzó por la preparación de soluciones conteniendo los precursores de los elementos metálicos. Por un lado, se prepararon dos soluciones etanólicas una n-propóxido de zirconio y otra de n-butóxido de titanio ambas utilizando acetoín como agente quelante, una tercera solución fue preparada conteniendo acetato de bario y acetato de calcio en la proporción estequiometria requerida, una mezcla de etanol y ácido acético fue utilizada como solvente. Las soluciones fueron mezcladas en la proporción adecuada para obtener la composición $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ (BCZT).

Para propiciar las reacciones de hidrólisis y condensación se adicionó agua en proporción molar H2O/BCZT= 4/1 y se dejó durante 2 horas en agitación a 80 C bajo reflujo. Posteriormente, para obtener películas delgadas de BCZT, dicha solución fue depositada sobre sustratos de Pt/TiO₂, SiO_2/Si utilizando la técnica de "spin coating". Cada capa depositada fue sometida a diferentes tratamientos térmicos y para lograr mayores espesores se recurrió a un proceso de multicapas.

Luego del tratamiento de recocido a temperaturas entre 700 y 900 °C, mediante difracción de Rayos X, se determinó que las películas delgadas exhibieron una estructura de perovskita monofásica. Imágenes de microscopía electrónica de barrido permitieron determinar que tenían espesores de 490 y 290 nm (denominadas como muestras A y B). Se realizó el estudio de la morfología y distribución de tamaños de granos a partir de microscopia de fuerza atómica.

Mediante mediciones de la constante dieléctrica en función de la frecuencia se encontró una débil dependencia con la misma y una baja pérdida dieléctrica en todas las muestras estudiadas [4].

Complementariamente se hicieron experimentos de medición de la constante dieléctrica en función de la temperatura a distintas frecuencias, mostrando una temperatura de transición de 40°C. Para la caracterización ferroeléctrica de las muestras se efectuaron mediciones de polarización en función del campo eléctrico aplicado que demostraron que las películas poseen un claro comportamiento ferroeléctrico (ver Figura 1a). Además, se mostró la dependencia de las propiedades ferroeléctricas con el tamaño de granos.

En conclusión, las películas recocidas en el rango de 700 a 900 °C exhibieron buenas propiedades dieléctricas y ferroeléctricas, similares a las reportadas para películas preparadas por el método de 2-metoxietanol. En consecuencia, la ruta de quelatos propuesta constituye una forma



alternativa para la fabricación de películas delgadas de BCZT sin la utilización de compuestos tóxicos durante el proceso de síntesis.



Figura 1: Ciclos de histéresis ferroeléctricos medidos a 50 Hz para películas BCZT recocidas a diferentes temperaturas. películas de 490 nm de espesor recocidas a 700 y 800 °C, a) modo de comparación, se incluye el bucle obtenido para una muestra recocida a 800 °C durante 1 h.
b) Películas de 290 nm de espesor recocidas a 850 y 900 °C. c) Constante dieléctrica y pérdida en

función de la frecuencia para películas de 490 nm de espesor recocidas a 700 y 800 °C. [4].

2. REFERENCIAS

1. Maerder M, Damjanovic D, Setter N, Lead Free Piezoelectric Materials. J. Electroceram, 2004. 13: p. 385–392.

2. Panda P. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. J. Mater. Sci, 2009. 44: p. 5049–5062.

3. Gao J, Xue D, Liu W, Zhou C, Ren X (2017) Recent Progress on BaTiO3-Based Piezoelectric Ceramics for Actuator Applications. Actuators, 2017. 6(3) 24: p. 1-20.

4. N. Mamana, N. Pellegri, M. G. Stachiotti, Synthesis of lead-free Ba0.85Ca0.15Zr0.1Ti0.9O3 thin films by the chelate route, J Sol-Gel Sci Technol, 2022. https://doi.org/10.1007/s10971-021-05706-8.



Eugenia L. Dalibón⁽¹⁾, Pablo Vergniaud⁽¹⁾, Raúl Charadia⁽¹⁾, Esteban Karges⁽²⁾, Amado Cabo⁽²⁾ y Sonia P. Brühl^{(1)*}

⁽¹⁾ Grupo de Ingeniería de Superficies, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, UTN-FRCU, Concepción del Uruguay, Argentina.

⁽²⁾ IONAR S.A., Villa Maipú, Partido de San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): sonia@frcu.utn.edu.ar

1. RESUMEN

Los aceros de media aleación al Cr-Mo como el AISI 4140 son utilizados en la industria metalmecánica por su alta resistencia, buena tenacidad y templabilidad, y son usados para la fabricación de recipientes a presión, ejes forjados, husillos, pernos, etc. Para mejorar sus propiedades superficiales se pueden utilizar diferentes técnicas de modificación superficial como la nitruración gaseosa o iónica. También suele ser recubierto con cromo duro para sumar resistencia a la corrosión.

La nitruración iónica o asistida por plasma es un proceso más controlado y limpio que la nitruración gaseosa y permite formar una capa superficial modificada y endurecida por la presencia de nitruros de hierro y nitrógeno en solución. Además, puede combinarse con otros tratamientos como la oxidación en la misma cámara de nitruración. Este proceso dúplex de nitruración más oxidación permite aumentar la dureza superficial y mejorar la resistencia a la corrosión, proponiendo un reemplazo para el cromo duro, que trae nefastas consecuencias ambientales.

En este trabajo, se estudió el comportamiento al desgaste y a la corrosión de un acero AISI 4140 nitrurado por plasma y postoxidado en dos condiciones diferentes, procesos llevados a cabo en un reactor industrial de la empresa IONAR S.A. Las muestras fueron nitruradas por plasma y oxidadas a dos temperaturas diferentes 500 °C y 400 °C durante una hora y utilizando vapor de agua a baja presión. Se analizó la microestructura por difracción de rayos X, se observó la zona tratada con OM y SEM. Se realizaron ensayos de pin on disk con 3 N de carga, 500 m y bolilla de alúmina como contraparte. Se realizaron ensayos de niebla salina y electroquímicos en una solución de NaCl para evaluar el comportamiento a la corrosión.

Como resultado del tratamiento dúplex pudo obtenerse una capa de óxido de 0,5 µm de espesor y una capa de compuestos de 3 µm. Por difracción de rayos X, se detectaron nitruros de hierro, magnetita y una baja proporción de hematita en las muestras tratadas La nitruración aumentó la dureza y resistencia al desgaste, pero la capa de óxido no tuvo notable influencia en el comportamiento al desgaste en los ensayos realizados, la perdida de volumen para las muestras solo nitruradas y para las muestras nitruradas y oxidadas fue similar, estuvo dentro del error. Sin embargo, la capa oxidada sí mejoró la resistencia a la corrosión en ambos ensayos realizados, electroquímicos y de niebla salina (Figuras 1 a) b) y c)respectivamente). Esta capa de óxido compuesta mayoritariamente por magnetita demostró poder proteger al acero frente a la corrosión en ambientes clorados.



Figura 1. a) Ensayos de polarización electroquímica en NaCl al 3% donde se observa que todas las muestras oxidadas muestran una zona pasiva mientras que las muestras sólo nitruradas disuelven anódicamente. b) y c) Superficie de las muestras después del ensayo de corrosión en niebla salina: solo nitrurada (b), nitrurada y oxidada (c).

2. REFERENCIAS

1. Díaz-Guillén, J.M., Naeem, M., Hdz-García, H.M., Acevedo-Dávila, J.L., Díaz-Guillén, M.R., Khan, M.A., Iqbal, J, Mtz-Enriquez, A.I. Duplex plasma treatment of AISI D2 tool steel by combining plasma nitriding (with and without white layer) and post-oxidation. Surface & Coatings Technology, 2020. 385: p. 125420

2. Shen, H., Wang, L. Oxide layer formed on AISI 5140 steel by plasma nitriding and postoxidation in a mixture of air and ammonia. Journal Of Alloys and Compounds, 2019. 806: p. 1517-1521

3. Arun Prakash, N. and CJ Bennett, C.J. The Effect of Plasma Nitriding and Post Oxidation on Fretting Wear Behaviour of a High Strength Alloy Steel. 6th International Conference on Fracture Fatigue and Wear. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 2010. 843: p. 012079



INFLUENCIA DE LA ORIENTACIÓN Y LA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN EN LA RECRISTALIZACION DINÁMICA CONTINUA DE LA ALEACIÓN Zn-Cu-Ti

Martín E. Leonard^{(1,2)*}, Martina Ávalos^(1,2), Javier W. Signorelli^(1,2)

 Instituto de Física Rosario (IFIR), CONICET/Universidad Nacional de Rosario, Rosario (2000), Santa Fe, Argentina.
 Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura (FCEIA), Universidad Nacional de Rosario, Rosario (2000), Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): leonard@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

Las aleaciones de Zn en forma de chapa tienen interesantes aplicaciones en la arquitectura a raíz de su excelente resistencia a la corrosión y agradable aspecto superficial. En particular, la aleación con pequeñas cantidades de Cu y Ti se ha establecido como la más adecuada para el uso arquitectónico, al lograr un buen equilibrio entre maleabilidad y resistencia al creep [1,2]. Desde otra perspectiva, el estudio de la microestructura del Zn de baja aleación para optimizar sus propiedades mecánicas se ha reactivado en los últimos años gracias a su potencial aplicación en implementos biomédicos [3]. Esto ha generado un creciente interés en la caracterización de la evolución microestructural de dichas aleaciones durante su procesamiento termomecánico, enfocada principalmente en los fenómenos microscópicos de plasticidad y recristalización dinámica [3,4].

Recientemente, se ha encontrado que las chapas comerciales de Zn-Cu-Ti deformadas plásticamente a temperatura ambiente, presentan un fenómeno microestructural de fragmentación granular caracterizado como de recristalización dinámica continua (CDRX) [5], el cual resulta determinante para explicar la buena conformabilidad del material [2]. En el presente trabajo, se avanza en el estudio del fenómeno de CDRX en la aleación Zn-Cu-Ti en términos de la cinética del proceso y su dependencia con la orientación. Para ello, se realizan ensayos de tracción uniaxial (UAT) en una chapa comercial de 0,8 mm de espesor paralela y transversalmente a la dirección de laminado (direcciones RD y TD, respectivamente), y con dos velocidades de deformación diferentes. La evolución de la microestructura se analiza mediante microscopía electrónica de barrido con la técnica de mapeo de orientaciones por difracción de electrones retrodispersados (SEM-EBSD). Siguiendo la Figura 1, el análisis preliminar de las muestras deformadas a baja velocidad $(8,4\times10^{-4}s^{-1})$ muestra que el proceso de afinamiento por CDRX es más copioso en la solicitación RD que en la TD, ya que en el primer caso la microestructura revela una mayor cantidad de granos nuevos y un desarrollo mayor de bordes de bajo ángulo (LABs). Por otra parte, la tracción en TD está asociada a una mayor actividad de maclado mecánico, revelada por la mayor fracción de bordes de macla (sistema {10-12}<10-11> en compresión, para el Zn). Evidentemente, este mecanismo prevalece por sobre la CDRX al solicitar el material en TD, lo cual se asocia a la mayor tensión y menor ductilidad observadas en la curva de tracción, similar al efecto provocado por un incremento en la velocidad de deformación [5].

Los resultados obtenidos, además de contribuir a la comprensión del fenómeno de CDRX y su influencia en el comportamiento mecánico, aportan elementos para optimizar el modelado de la deformación de las aleaciones de Zn desde el enfoque de plasticidad policristalina [6].



Figura 1. Ensayos de tracción uniaxial (UAT) de la chapa Zn-Cu-Ti a baja velocidad de deformación $(8,4 \times 10^4 \text{s}^{-1})$, con la solicitación paralela (RD) y transversal (TD) a la dirección de laminado. (a) Curvas tensión-deformación verdadera y campos de deformación longitudinal. (b-d) Mapas de calidad de indexación (IQ) de los datos de EBSD crudos, con los bordes de grano superpuestos; líneas negras: bordes de alto ángulo ($\omega > 12^\circ$); grises: bordes de bajo ángulo ($2^\circ < \omega \pounds 12^\circ$); blancas: bordes de macla. Se indican los niveles de deformación alcanzados localmente por cada probeta en la región del barrido.

2. REFERENCIAS

1. Porter, F., Zinc Handbook: Properties, Processing and Use in Design Mechanical Engineering. Marcel Dekker, NY, 1991.

2. Schlosser F., Signorelli J.W., Leonard M.E., Roatta A., Milesi M., Bozzolo N., Influence of the strain path changes on the formability of a zinc sheet, Journal of Materials Processing Technology. Vol.271 (2019) pp. 101–110.

3. Mostaed E., Sikora-Jasinska M., Drelich J.W., Vedani M., Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications, Acta Biomaterialia. Vol.71 (2018) pp. 1–23.

4. Liu S., Kent D., Zhan H., Doan N., Wang C., Yu S., Dargusch M., Wang G., Influence of strain rate and crystallographic orientation on dynamic recrystallization of pure Zn during room-temperature compression, Journal of Materials Science and Technology. Vol.86 (2021) pp. 237–250.

5. Leonard M.E., Moussa C., Roatta A., Seret A., Signorelli J.W., Continuous dynamic recrystallization in a Zn-Cu-Ti sheet subjected to bilinear tensile strain, Materials Science and Engineering: A. Vol.789 (2020) pp. 139689.

6. Roatta A., Leonard M.E., Nicoletti E., Signorelli J.W., Modeling texture evolution during monotonic loading of Zn-Cu-Ti alloy sheet using the viscoplastic self-consistent polycrystal model, Journal of Alloys and Compounds. Vol.860 (2020) pp. 158425.

ESTUDIO DE LA ANISOTROPÍA PLÁSTICA EN UN ACERO TWIP

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Julia Azqueta Mozzi⁽¹⁾, María Florencia Sklate Boja⁽¹⁾⁽²⁾, Martín Leonard⁽¹⁾⁽²⁾, Ana Velia Druker⁽¹⁾⁽²⁾

⁽¹⁾Facultad de Cs. Ex., Ingeniería y Agrimensura (FCEIA), Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina. ⁽²⁾ Instituto de Física Rosario (CONICET-UNR), Rosario, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): adruker@fceia.unr.edu.ar

1. RESUMEN

El estudio de la capacidad de conformado de chapas es de vital importancia para los aceros de plasticidad inducida por maclado, denominados TWIP (twinning induced plasticity), debido a la amplia utilidad de los mismos en la industria automotriz. Las excelentes propiedades mecánicas de este material lo posicionan como de gran interés para partes de los chasis de los vehículos: ductilidad mayor al 50%, resistencia mecánica del orden de 1 GPa y gran capacidad de absorber energía frente a un impacto. Estas características facilitan la fabricación de vehículos más livianos y con mayor seguridad pasiva [1].

Las propiedades mecánicas típicas de los aceros TWIP se deben al alto endurecimiento por deformación debido a la formación de maclas durante la aplicación de un esfuerzo [2]. En su composición química, estos aceros contienen alto tenor de Mn (entre 15 y 30% en peso) y aleantes como Al y C, lo que permite que sean completamente austeníticos a temperatura ambiente y que posean un valor de energía de falla de apilamiento (SFE) relativamente bajo. Cuando la SFE se encuentra entre 18 y 45 mj/m², el mecanismo principal de deformación es el maclado combinado con el deslizamiento de dislocaciones [3]. Las maclas que se van formando cuando el material se deforma con altas tensiones, reducen gradualmente el camino medio de las dislocaciones. Este "Efecto Hall-Petch Dinámico" es responsable del alto endurecimiento por deformación, típico de los aceros TWIP.

Este trabajo aborda la conformabilidad de chapas de un acero TWIP Fe-22Mn-0.6C-1.5Al diseñado y elaborado en el laboratorio; en particular se estudia su anisotropía plástica. Los lingotes fueron sometidos a diferentes tratamientos termomecánicos para encontrar las condiciones de procesamiento que proporcionan las mejores propiedades mecánicas. Las chapas que resultaron óptimas fueron las que se laminaron a temperatura ambiente y luego se recocieron a 750 oC, y las laminadas a 600 °C y recocidas a 850 °C. A partir de estas chapas se cortaron probetas para ensayos de tracción en tres direcciones distintas con respecto a la dirección de laminación (RD): formando ángulos de 0°, 45° y 90°. Se calculó el valor del coeficiente de anisotropía plástica (o de Lankford, r) a partir de las deformaciones principales medidas sobre el plano de cada muestra, durante el período de deformación uniforme. Las mediciones se efectuaron mediante la técnica de correlación de imágenes digitales (DIC) [5], que permite calcular el campo de deformaciones a partir de fotografías de la probeta tomadas en varios instantes del ensavo. Esto permitió conocer la evolución de r con la deformación para las diferentes direcciones analizadas. Asimismo, se obtuvo la anisotropía normal media, rm, y la anisotropía planar, Δr , ambos parámetros de gran importancia para caracterizar la conformabilidad, principalmente en procesos de tracción y embutido ($\varepsilon 2 < 0$) [6].



2. REFERENCIAS

B.C. De Cooman, High Mn TWIP steel and medium Mn steel, Elsevier Ltd, 2017. doi:10.1016/B978-0-08-100638-2.00011-0.
 B.C. De Cooman, Y. Estrin, S.K. Kim, Twinning-induced plasticity (TWIP) steels, Acta Mater. 142 (2018) 283–362. doi:10.1016/j.actamat.2017.06.046.

3. S. Allain, J.P. Chateau, O. Bouaziz, S. Migot, N. Guelton, Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys, Mater. Sci. Eng. A. 387–389 (2004) 158–162. doi:10.1016/j.msea.2004.01.059.

4. Lankford, W. I.; Snyder, S. C.; Bauscher, J. A.: New criteria for predicting the press performance of deep-drawing sheets, Trans. ASM. 42 (1950), 1196–1232.

5. Sutton, Michael & Orteu, Jean-José & Schreier, Hubert. (2009). Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements. Basic Concepts, Theory and Applications. 10.1007/978-0-387-78747-3.

[6] Hutchinson B., Critical Assessment 16: Anisotropy in metals, Materials Science and Technology. Vol.0836 (2015). https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000118.

PROPIEDADES MECÁNICAS DE TANTALIO NANOPOROSO

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Nicolás Vazquez⁽¹⁾, Carlos J. Ruestes^{(1,2)*}

⁽¹⁾ Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN), Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina. ⁽²⁾ Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), CONICET – UNCuyo, Mendoza, Argentina

*Correo Electrónico (Carlos J. Ruestes): cruestes@fcen.uncu.edu.ar

1. RESUMEN

Los metales nanoporosos han atraído un fuerte interés por parte de distintos actores del ecosistema científico, tecnológico y de innovación a escala global. Gracias a diversos efectos de escala nanométrica, cuentan con propiedades mecánicas mejoradas, y sus aplicaciones son muy variadas, incluvendo componentes para la industria nuclear, aeroespacial, electrónica y de biomateriales [1]. Estudios en oro nanoporoso han mostrado el potencial de estos materiales para mitigar el daño por radiación en aplicaciones nucleares [2]. Sin embargo, su bajo punto de fusión e inestabilidad dimensional resultan un limitante para aplicaciones prácticas [3]. Una alternativa viable, aunque sumamente costosa, es la funcionalización del oro nanoporoso con Al₂O₃ [4]. La técnica de "liquid metal dealloying" ha abierto las puertas a la fabricación de una variedad de metales nanoporosos de altísima relevancia en aplicaciones estructurales, incluvendo metales refractarios nanoporosos de estructura bcc (Ta,W, etc.) [5]. Los estudios sobre estos materiales son aún más escasos, enfocándose principalmente en aspectos relacionados con su fabricación [6]. El tantalio nanoporoso resulta una combinación de metal base, microestructura, y superficies libres, que lo posiciona como una solución muy prometedora para diversos problemas tecnológicos que enfrentan las industrias mencionadas. Sin embargo, aún existen numerosos interrogantes en lo que respecta a sus propiedades mecánicas y sus mecanismos de deformación. En este trabajo se exploran las propiedades mecánicas de tantalio nanoporoso empleando simulaciones de dinámica molecular. Este tipo de simulaciones son utilizadas usualmente como complemento a ensayos experimentales para dilucidar los mecanismos de deformación subyacentes. Ensayos simulados de compresión han permitido identificar tres etapas características de la compresión de materiales porosos, estos son régimen elástico, plateau plástico y endurecimiento exponencial (Figura 1), similar a estudios previos en metales nanoporosos de estructura fcc [7]. La salida del régimen elástico se caracteriza por la nucleación de defectos (dislocaciones) en la superficie de la espuma, que se propagan hacia su interior. Este fenómeno se torna generalizado a medida que la deformación evoluciona en el plateau plástico (Figura 1), que presenta una leve pendiente de endurecimiento. A medida que se produce la consolidación de la espuma, se ingresa en el régimen de endurecimiento exponencial, producto del contacto entre filamentos y el cierre de los poros. La investigación realizada proporciona información útil para la interpretación de ensayos mecánicos (e.g. nanoindentación), donde los estudios mediante SEM/TEM in-situ resultan sumamente complejos y costosos.



Figura 1. Izq. Curva tensión – deformación correspondiente a una simulación de ensayo de compresión de tantalio nanoporoso (np-Ta). Der. Mecanismos de deformación en régimen plástico. Al alcanzar una deformación de 0.2, se advierte la presencia de dislocaciones en el interior de los filamentos, indicadas en líneas de color (verde – dislocaciones móviles, violeta – dislocaciones sésiles). Las superficies de la espuma se presentan en gris.

2. REFERENCIAS

1. Weissmüller, J., & Sieradzki, K. (2018). Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior. Mrs Bulletin, 43(1), 14-19.

2. Bringa, E. M., Monk, J. D., Caro, A., Misra, A., Zepeda-Ruiz, L., Duchaineau, M., ... & Farkas, D. (2012). Are nanoporous materials radiation resistant?. Nano letters, 12(7), 3351-3355.

3. Gomes, D. R., Turkin, A. A., Vainchtein, D. I., & De Hosson, J. T. M. (2019). Size-dependent ion-induced densification of nanoporous gold. Scripta Materialia, 164, 17-20.

4. Lionello, D. F., Ramallo, J. I., Caro, M., Wang, Y. Q., Sheehan, C., Baldwin, J. K., ... & Ruestes, C. J. (2021). Mechanical properties of Al2O3-functionalized nanoporous gold foams under irradiation. Journal of Materials Research, 1-9.

5. McCue, I. D. (2015), Frontiers Of Dealloying-Novel Processing For Advanced Materials, Ph.D. thesis (Johns Hopkins University).

6. Gaskey, B., McCue, I., Chuang, A., & Erlebacher, J. (2019). Self-assembled porous metal-intermetallic nanocomposites via liquid metal dealloying. Acta Materialia, 164, 293-300.

7. Ruestes, C. J., Farkas, D., Caro, A., & Bringa, E. M. (2016). Hardening under compression in Au foams. Acta Materialia, 108, 1-7.



RELACIÓN ENTRE LAS HETEROGENEIDADES MICROESTRUCTURALES, DEFORMACIÓN PLÁSTICA Y DAÑO, EN FUNDICIONES NODULARES DE MATRIZ FERRÍTICA

Diego O. Fernandino*, Roberto E. Boeri

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): dfernandino@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El proceso de solidificación de las fundiciones de hierro con grafito esferoidal (FE) involucra la nucleación y el crecimiento en el líquido de nódulos de grafito y austenita, la cual crece en forma dendrítica. Las primeras zonas en solidificar, generalmente llamadas FTF (first to freeze zones) son coincidentes con los ejes y brazos de las dendritas de austenita, mientras que las últimas porciones en solidificar, generalmente denominadas LTF (last to freeze zones), se ubican entre los brazos de dendrita [1]. Debido a su partición entre líquido y sólido, ciertos elementos de aleación e impurezas pueden concentrarse o agotarse en las LTF. En consecuencia, la matriz metálica de las FE es heterogénea; por lo tanto, la distribución de la deformación a escala microscópica puede no ser homogénea. En efecto, diferentes estudios realizados sobre FE han demostrado la localización de la deformación plástica y la iniciación de fisuras, incluso antes de que se alcance la tensión de fluencia macroscópica [2]. Este comportamiento heterogéneo se atribuye típicamente a las notables diferencias entre las propiedades mecánicas de las partículas de grafito y la matriz metálica. Sin embargo, existe un desconocimiento sobre el efecto de la heterogeneidad de la matriz metálica FTF y LTF sobre la homogeneidad de la respuesta mecánica y, aún más, sobre la ocurrencia y secuencia de mecanismos de daño. Las LTF a veces se consideran áreas débiles de la matriz metálica en las que podría tener lugar la nucleación de grietas durante diferentes estados de solicitaciones mecánicas [3].

Sin embargo, no hay suficiente evidencia experimental para apoyar esta suposición. En este contexto, la evaluación de la influencia de la heterogeneidad de la matriz metálica en las propiedades mecánicas de la FE exige un análisis experimental de las propiedades mecánicas de la matriz metálica a nivel microestructural. En este trabajo, se lleva a cabo un análisis microscópico con observaciones in situ de la secuencia y ocurrencia de los mecanismos de daño de FE de matriz ferrítica resultantes de esfuerzos de tracción. Las metodologías experimentales abarcan técnicas especializadas de metalografía, análisis de correlación de imágenes digitales (DIC) y observación de microscopía óptica in situ de probetas de tracción de pequeñas dimensiones. Las probetas de tracción se mecanizaron desde la zona calibrada de bloques Y de una pulgada, colados en molde de arena (ASTM A897M). La composición química de la FE utilizada se observa en la Tabla 1. La ubicación de las zonas microsegregadas LTF y FTF en la sección reducida de la probeta, se realizó mediante el uso de un reactivo de ataque color sensible a la segregación de Si.

Posteriormente, se aplicó un procedimiento de ataque químico adicional a la muestra para generar el patrón de motas necesario para realizar el análisis DIC, el cual permite aumentar la resolución espacial de la medición de campos de desplazamientos al producir un patrón de marcas aleatorias ("pits") en la superficie de la muestra más pequeño que el patrón microestructural natural (nódulos de grafito esférico).

La región de interés (ROI) para el análisis DIC se tomó de la superficie pulida de una de las



muestras de tracción antes de comenzar la prueba de tracción. Vale la pena señalar que para evitar el campo de deformación discontinuo resultante de la decohesión matriz-nódulo, que podría afectar los resultados de DIC, el ROI no consideró los nódulos de grafito. La evolución del daño microestructural se evaluó mediante la observación por microscopia óptica in-situ de la superficie de la probeta de tracción. Los ensayos se realizaron utilizando un equipo especialmente diseñado para este propósito. Durante los ensayos, se adquirieron 51 micrografías de 1368x1824 píxeles para dos aumentos (50x y 100x). Posteriormente, aplicó un método de posprocesamiento utilizando el programa ImageJ para convertir las imágenes a escala de grises y alinear cada fotografía correctamente. En todos los casos, se utilizó el mismo nivel de enfoque y luz.

	С	Si	Mn	S	Р	Mg	Cu	
	3.32	2.36	0.31	0.012	0.016	0.033	0.62	
				-0.479.0445.077	PAYIN DOCTOR MORAL STATE			
	0.000	19.34		1 Alert			ALL ST	
and the second		6 A 12		19 - 1	. d. d. 1		11 119	
	1018 6	2.0		8				
	al and a set							
	· • · · · · · · · · ·		·		1 1 A	1 jes	and the state	
	all and a set	-		. ·	10 T	- III (Res	194 - A	0.0
					1. 20	- 64		S
	the second			1		i - 24	202	0.00
S.D.		250um				- 255	1 N	
國際為這些	CALCULATION 1	- optimist	CHAN .		Zasta Persu		和主要承任使力	ð 📕 🦲
	(a)		(D)			(c)		

Tabla 1. Composición química de la FE utilizada (% en peso).

Figura 1. (a) Micrografía luego del ataque químico para generar las marcas usadas en el posterior proceso DIC, (b) ROI utilizado para el análisis de DIC, (c) Ejemplo del mapa de deformación microestructural para diferentes valores de deformación macroscópica resultante del uso de la técnica DIC.

Los resultados permitieron identificar que la etapa de iniciación de fisuras se encuentra preferentemente en la interfaz matriz-nódulo y los bordes de grano. Las últimas zonas en solidificar presentaron los menores valores de deformación plástica. Se observó que la propagación de fisuras se da preferencialmente a través de los ligamentos internodulares de las regiones decohesionadas de la interfaz matriz-nódulo, las cuales pertenecen a las primeras zonas en solidificar. Dichas zonas mostraron valores de deformación tres veces mayores a las ultimas zonas en solidificar. La fractura final se produce por la propagación inicial de múltiples fisuras a través de los ligamentos internodulares que luego se unen en una sola fisura dominante, lo que conduce a la falla del material. Al evaluar la superficie de fractura y las zonas superficiales adyacentes a la fractura, se observa un daño generalizado de la microestructura, consistente con la generación de múltiples fisuras y una extensa deformación plástica.

2. REFERENCIAS

1. Rivera G, Boeri R, Sikora J. Revealing and characterizing solidification structure of ductile cast iron. Material Science and technology. 2002;18: 691-698.

2. Kasvayee KA, Salomonsson K, Ghassemali E, Jarfors AEW. Microstructural strain distribution in ductile iron; comparison between finite element simulation and digital image correlation measurements. Mater Sci Eng A. 2016;655:27-35

3. Basso A, Martinez R, Cisilino A, Sikora J. Experimental and numerical assessment of fracture toughness of dualphase austempered ductile iron. Fatigue Fract Eng Mater Struct. 2010; 33:1–11.



PREDICCIÓN DE LA DEFORMACIÓN LÍMITE EN CHAPAS DE ZN-CU-TI FRENTE A CAMBIOS DE CAMINOS DE DEFORMACIÓN

Emanuel Nicoletti^{(1)*}, Analía Roatta⁽¹⁾⁽²⁾, Javier Signorelli⁽¹⁾⁽²⁾

⁽¹⁾ Instituto de Física Rosario (IFIR), Universidad Nacional de Rosario, CONICET, Av. 27 de febrero 210 bis, S2000EZP Rosario, Argentina.
⁽²⁾ Facultad de Cs. Exactas, Ingeniería y Agrimensura (FCEIA), Universidad Nacional de Rosario, Av. Pellegrini 250,

S2000BTP Rosario, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): nicoletti@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

La formabilidad de un material, entendida como su capacidad para ser deformado uniformemente y alcanzar los mayores niveles de deformación sin la aparición de estricción o fractura, depende entre otros factores, de su microestructura y textura cristalográfica [1]. La curva límite de conformado (CLC), propuesta por Keeler [2] y Goodwin [3], actualmente resulta un método convencional relativamente simple y eficaz para estudiar y evaluar la capacidad de deformación de materiales laminados hasta que se genere la falla del material. Sin embargo, la fabricación de piezas a escala industrial a partir de procesos de conformado de chapas, inducen frecuentemente cargas no monótonas en el plano lo cual limita, en ocasiones, la capacidad de la CLC de brindar información suficiente para evaluar el éxito o fracaso frente a un dado proceso. Jansen [4] observó que la anisotropía plástica de las chapas de Zn-Cu-Ti se traslada a las CLC obtenidas en distintas orientaciones con respecto a la dirección de laminación (RD). Schlosser [5] estudió la influencia de los cambios de caminos en la deformación límite en trayectorias de tracción, notando un considerable aumento en la capacidad de deformación del material en distintos niveles de trayectorias biaxiales seguidas de tracción uniaxial. En el presente trabajo, se realizan ensayos, con carga monótona y no monótona, para realizar una etapa de predeformación en la orientación coincidente con la RD, induciendo cambios en la microestructura y textura del material, seguidos de ensayos de conformado basado en Marciniak y Kuczynski (M-K) [6,7] y uniaxiales, para evaluar la CLC en tres orientaciones con respecto a la dirección de predeformación (0°, 45°, 90°). En la figura 1 se observan las CLC del material tal como fue recibido (as-received) y con una etapa de deformación previa. Los resultados son comparados con las deformaciones límites calculadas mediante simulaciones, utilizando un modelo de viscoplasticidad cristalina autoconsistente en conjunción con la teoría de M-K (VPSC-MK) implementado por Signorelli y Schwindt [8,9], y discutidos en términos de textura cristalográfica.



Figura 1. (a) Deformación límite de Zn-Cu-Ti medidas y simuladas en tres orientaciones (0°,45°,90°) respecto a la RD. (b) Deformación límite medidas con una etapa previa de deformación (UAT) en 0° RD.

2. REFERENCIAS

1. Bruschi, S., Testing and modelling of material behavior and formability in sheet metal forming. CIRP Annals, 2014. 63(2): p. 727-749.

2. Keeler, S.P., 1965. Plastic Instability and Fracture in Sheets Stretched over Rigid Punches. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts (Ph.D thesis).

3. Goodwin, G.M., Application of strain analysis to sheet metal forming problems in the press shop. Sheet Metal. Ind., 1968. 60(0): p. 767-774.

4. Jansen, Y., Theoretical and Experimental Evaluation of the Formability of Anisotropic Zinc Sheets. Key Eng. Mater., 2011. 473(0): p. 390-395.

5. Schlosser, F., Influence of the strain path changes on the formability of a zinc sheet. J. Mater. Process Tech., 2019. 271(0): p. 101-110.

6. Marciniak Z., Limit Strains in the Processes of Stretch-Forming Sheet Metal. Int.J. Mech. Sci., 1967.9(0): p. 609–620.

7. Leonard M.E., A Miniaturized Device for the Measurement of Sheet Metal Formability Using Digital Image Correlation. Rev. Sci. Instrum., 2018. 89(8): p. 1-7.

8. Signorelli, J.W., Experimental and Visco-Plastic Self-Consistent evaluation of forming limit diagrams for anisotropic sheet metals: An efficient and robust implementation of the M-K model. Int. J. Plast., 2008. 25(0): p. 1-25.

9. Schwindt, C., Experimental and Visco-Plastic Self-Consistent evaluation of forming limit diagrams for anisotropic sheet metals: An efficient and robust implementation of the M-K model, Int. J. Plast., 2014. 73(0): p. 62-99



COLLAPSE BUCKLING PERFORMANCE ASSESMENT OF PLASTIC LINERS FOR OIL DISTRIBUTION: LINER RESISTANCE AND LOADING CASE EVALUATION

Federico Rueda^{(1)*}, Camila Quintana⁽²⁾, Fabricio Pietrani⁽¹⁾, Oscar Casemayor⁽¹⁾, Patricia Frontini⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina ⁽²⁾ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): federico.rueda @fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

The use of thermoplastic liners is a widespread technique to cost effectively protect steel pipelines against internal corrosion or to rehabilitate deteriorated ones (corroded, cracked or damaged). The most commonly used polymer at present is polyethylene (HDPE). However, several other thermoplastics have the potential to be used. In this regard, there are two important aspects in liner designing: liner behavior during installation and collapse buckling prevention during operation.

The collapse buckling induced by external pressure phenomenon takes place by the combined action of two separate factors: i) the permeation of oil derived gases through the liner wall for extended periods of time, and ii) the rapid decompression of pipelines that can occur during service stoppages or maintenance and inspection shutdowns. There are two main critical aspects to be considered in terms of buckling collapse performance. On the one hand the actual liner and its material behavior as a function of temperature, swelling and even solicitation rate and liner geometry (thickness, defects, fitting, etc.). On the other hand, the actual loading case as a consequence of a compressible fluid in the annulus between liner and host pipe is decisive.

The buckling collapse resistance is a topic that has been widely discussed in the literature. Most of the earlier studies for the instability of liners were only concerned with elastic [1-3], or elastoplastic [4-5] constitutive behavior. Therefore, those studies may help in estimating the buckling pressure of thin liners that are only expected to buckle elastically, prior to any material yielding. However it is known that material yielding would affect the mechanical and buckling behavior of liners. One of the main shortcomings regarding modeling HDPE liners performance is the intrinsic non linearity of polymer behavior. Thisproblem was addressed using experimentally verified numerical simulations combined with advanced viscoplastic constitutive models [7].

The loading case in buckling collapse is driven by a constant mass of gas into the annular cavity between the liner and host pipe. Its effect is not trivial since it does not imply either load-controlled or displacement-controlled loading case, but the relation between volume and pressure is given by a characteristic isotherm.

There is a single work that comments very briefly this concept [8] but it goes not further to analyze either how to determine it or its importance in the design. The fact is a proper liner design -material selection, thickness, pressure and temperature operation ranges, etc- necessarily implies the knowing of both, liner buckling resistance curve and characteristic isotherm. The isotherm determination is not a simple matter.

The pressure can be easily measured, but the initial annular volume is very small and depends mainly on fitting level and roughness of liner and hosting pipe.

In this work we proposed a laboratory test to measure the initial annular volume over a host pipe



and liner section for the isotherm -loading case- determination. On the other hand, a collapse resistance curve was obtained using an experimentally verified numerical method [7]. Combining the two, we obtained the actual operating range of this lined pipeline.



Figure 1. Collapse buckling curve and isotherm interaction.

2. REFERENCIAS

1. D. Glock, Behavior of liners for rigid pipeline under external water pressure and thermal expansion. Der Stahlbau, 1977, pp. 212–217.

2. Boot JC. Elastic buckling of cylindrical pipe linings with small imperfections subject to internal pressure. Trenchless Technology Research 1998;12:3–15.

3. S. Jacobsen, Buckling of circular rings and cylindrical tubes under external pressure. Water Power, 1974.

4. KM. El-Sawy, Inelastic stability of tightly fitted cylindrical liners subjected to external uniform pressure. International Journal of Thin-Walled Structures, 2001, pp.731–744.

5. F. Rueda, J.L. Otegui, P.M. Frontini, Numerical tool to model collapse of polymeric liners in pipelines. Engineering Failure Analysis, 2011, pp. 24-34.

6. F. Rueda, J.P. Torres, M. Machado, P.M. Frontini, J.L. Otegui, External pressure induced buckling collapse of high density polyethylene (HDPE) liners: FEM modeling and predictions, Thin-Walled Struct. 96 (2015) 56–63.

7. Rueda, F., Marquez, A., Otegui, J. L., & Frontini, P. M. (2016). Buckling collapse of HDPE liners: Experimental set-up and FEM simulations. Thin-Walled Structures, 109, 103-112.

8. Frost, S. R., Korsunsky, A. M., Wu, Y., & Gibson, A. G. (2000). Collapse of polymer and composite liners constrained within tubular conduits. Plastics, rubber and composites, 29(10), 566-572.



Federico Rueda^{(1)*}, Camila Quintana⁽²⁾, Patricia Frontini⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina. ⁽²⁾Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería, Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): federico.rueda@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Polymeric materials used as structural components have delivered significant benefits for both design and manufacturing cost and speed. Among the engineering thermoplastics, polyamide (PA) is of particular interest to the industrial sector. This is mainly due to its excellent mechanical properties, including high tensile strength, high flexibility, low creep and high impact strength. Polyamide is widely used for manufacturing load-bearing components, particularly by the automotive industry and for many other impact loading applications [1, 2]. When components are subjected to demanding in-service loading conditions—like those mentioned above, the characterization of the constitutive and failure behavior of the involved materials is of paramount importance. The premise of material models application is to determine the optimal model parameters of a material, i.e. those that best represent its actual behavior. Model robustness is crucial in engineering problems to ensure a trustworthy and accurate calibration. This means that best the choice would be a model capable to capture the material response under a given stress state, while ensuring robustness and computational efficiency as much as possible. Along with the choice of material models, and intrinsically related to each other, are the definitions of the methodology and experimental program to determine the model parameters. In this way, the inverse methods, among them the intelligent algorithms-based approaches, open the door to calibrate constitutive models with more complex and/or relevant experimental tests. For such methods, there are two important aspects to highlight about the experiment or experiments to be performed. On the one hand, the experimental data should offer enough information to cover the actual service conditions. On the other hand, the information should be available to be "extracted" during the optimization stage.

Taking into account the above statements, this work presents an optimization strategy based on genetic algorithms (GA) for the determination of constitutive and failure parameters of robust material models from a single instrumented impact test. The development of the scheme is presented for Polyamide PA12 given the technological importance of this material. The isotropic elasto-plasticity [3] and ductile damage initiation criterion [4] were implemented to capture the constitutive and failure behaviors of the polyamide, addressing objectively their feasibility for that purpose. Impact tests under a SENB configuration were carried out to obtain the experimental data for the calibration of the material models. We showed that this specimen allows a practical way of capturing the stable and unstable transitions in PA failure mode just by varying the notch depth. The NSGA II Genetic Algorithm, implemented in Python, was selected to find together with abaqus finite element modeling (FEM) simulation software, the optimal PA parameters, which must satisfy both stable and unstable impact curves.

In order to identify the best strategy in obtaining failure and constitutive information from experiments, three optimization schemes were addressed to infer the eight parameters of the



- -

model: (i) optimization function (f1) computed with a single unstable experimental curve -SENB specimen with a 1.36 mm notch depth-; (ii) optimization function (f2) computed with a single stable experimental curve -SENB specimen with a 3.18mm notch depth- and (iii) optimization function computed with both stable and unstable curves simultaneously (f1+f2multi-objective). The accuracy of each set of parameters, i.e. each of which obtained by a different optimization strategy, was evaluated by applying it in predictive FEA simulations, not only to reproduce the dependence of SENB impact behavior on notch depth beyond optimized objective(s) but also to predict a completely different stress state: a dynamic tensile test. Figure 1 shows that using single objectives has not produced accurate predictions of the tensile test. The reason for this is evident from the figure: each single-objective is over-fitting the parameters to its specific conditions. The f1 objective predicts an exceedingly brittle behavior, while the f2 objective predicts lower toughness and no hardening. In other words, they are increasing the fitting accuracy during calibration at the expense of the model's capability to generalize to other conditions. On the other hand, the parameters from the multi-objective optimization delivered a prediction that is in much better agreement with the experiment, meaning that they are better at extrapolating the material (and failure) response to different stress states. This result suggests an acceptable compromise between accuracy and experimental cost and computational effort if the prediction task is to estimate the general aspects of the material response (such as stiffness, onset of plasticity, overall toughness and initiation of failure) in an engineering application. However, a more thorough validation covering additional stress states (such as multiaxial compression or pure-shear) is recommended to further establish this approach.



Figura 1. High speed tensile FEA predictions in contrast to experimental curves

2. REFERENCIAS

1. Parker G (2001) Encyclopedia of materials: science and technology. Elsevier, New York

2. Percec V, Pugh C (1989) Comprehensive polymer science and supplements. Pergamon Press, Oxford.

3. Abaqus Analysis Users Manual. Dassault Systèmes, 2010a. 4.3.2 Isotropic elasto-plasticity

4. Abaqus Analysis Users Manual. Dassault Systèmes, 2010b. 19.2.2 Damage initiation for ductile metals



Fernando Schlosser^{(1)*}, Emanuelle Nicoletti⁽²⁾, Javier Signorelli⁽²⁾

⁽¹⁾Laboratorio de Metalurgia y Tecnología Mecánica, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina. ⁽²⁾ Grupo de Física y Micromecánica de Materiales Heterogéneos, IFIR-UNR-CONICET, Rosario, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): Fernando.schlosser@uns.edu.ar

1. RESUMEN

Las chapas de zinc son principalmente consumidas por la industria arquitectónica en las fachadas, techos de construcciones, sistemas de desagüe, y una muy variada y creciente gama de objetos decorativos. Cualquiera de los usos mencionados implica que la chapa originalmente plana deba ser sometida a un proceso de conformado plástico. Los resultados del conformado plástico son afectados por las propiedades mecánicas del material, y dentro de ellas, una de las más influyentes es la anisotropía, la cual es cuantificada mediante el coeficiente de Lankford. En particular, las chapas de zinc laminadas se caracterizan por una fuerte anisotropía mecánica en cuanto a tensión como así también a deformación [1], y además porque dicha anisotropía puede experimentar variaciones si hay una deformación previa [2]. En el presente trabajo se evalúa la influencia de una predeformación en el coeficiente de Lankford de una chapa laminada de zinc de 0.70 mm de espesor. Para ello se emplearon probetas de tracción uniaxial (UAT) (Figura 1) para realizar tres niveles distintos de predeformación con la dirección principal mayor alineada con la dirección de laminado (RD) y en la transversal a ésta (TD). De dichas muestras se cortaron posteriormente probetas planas según las especificaciones de la norma ASTM E8 (comúnmente llamadas subsize) en las direcciones RD, TD y a 450 de la dirección de laminado (DD), de las cuales se evaluó el coeficiente de Lankford (Figura 2). Los resultados obtenidos en estas muestras se comparan con los coeficientes de Lankford obtenidos a partir de probetas UAT subsize sin predeformación. Por un lado, los resultados muestran que se mantiene la disparidad entre los coeficientes de Lankford según las distintas orientaciones, de igual manera que al calcularlos sin deformación previa. Por otro lado, a partir del conjunto de ensayos realizados, se concluye que la variación de la anisotropía plástica en chapas finas de zinc laminado presenta una interdependencia compleja entre la evolución de la microestructura [3] y la textura cristalográfica [4]. Sin embargo, lo que sí es claro es la menor incidencia que se observa de la predeformación en los coeficientes de Lankford, principalmente en comparación con la variabilidad que se observan en las deformaciones límite al aplicar una predeformación mediante tensión equibiaxial (EBA) [2].



Figura 1. Probeta UAT para predeformación

Figura 2. Probetas UAT subsize

2. REFERENCIAS

1. Schwindt, C., Schlosser, F., Bertinetti, M. A., Stout, M., Signorelli, J W., 2015. Experimental and Visco-Plastic Self-Consistent evaluation of forming limit diagrams for anisotropic sheet metals: An efficient and robust implementation of the M-K model. International Journal of Plasticity 73, pp. 62-99.

2. Schlosser, F., Signorelli, J., Leonard, M., Roatta, A., Milesi, M., Bozzolo, N., 2019. Influence of the strain path changes on the formability of a zinc sheet. Journal of Materials Processing Technology 271, pp. 101-110.

3. Leonard M., Ávalos M., Signorelli J.W., 2022. Influencia de la orientación y la velocidad de deformación en la recristalizacion dinámica continua de la aleación Zn-Cu-Ti, a ser presentado SAM CONAMET 2022, Mar del Plata, 2 al 6 mayo 2022

4. Nicoletti E., Roatta A., Signorelli J.W., 2022. Evaluación de la predicción de la deformación límite con cambios de caminos en chapas de Zn-Cu-Ti, a ser presentado SAM CONAMET 2022, Mar del Plata, 2 al 6 mayo 2022



PROPIEDADES MECÁNICAS Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE UNIONES SOLDADAS DE ACEROS MICROALEADOS

Ma. Cecilia Marinelli^{(1)*}, Isidro Esquivel⁽¹⁾, Felipe Díaz⁽²⁾, Julio Renzi⁽³⁾, Orlando Albachiaro⁽³⁾

⁽¹⁾ Instituto de Física Rosario (IFIR), Universidad Nacional de Rosario, CONICET, Rosario, Argentina
 (2) Universidad Tecnológica Nacional (FRRa), CONICET, Rafaela, Argentina
 (3) Departamento de I+D, Remolques OMBU SA, Las Parejas, Argentina

* marinelli@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

Uno de los problemas que acarrea la industria automotriz, así como las industrias de maquinarias agrícolas y transporte pesado, es el peso de sus estructuras, provocando mayor consumo de combustible y mayor impacto medioambiental. Es por tal motivo que en los últimos años ha crecido el interés en la utilización de aceros más resistentes y ligeros como ser los aceros microaleados de alta resistencia, conocidos también como HSLA (Higth-Strength Low-Alloy). Estos aceros presentan bajo contenido en carbono con pequeñas cantidadesde elementos aleantes que son adicionados para conferir al material mejores propiedades mecánicas en comparación con los aceros al carbono convencionales [1].

En un estudio reciente [2], utilizando simulación con elementos finitos, se modelizó el diseño de una estructura de acoplado utilizando dos aceros diferentes: SAE 1010 y MLC 420 (microaleado laminado en caliente) fabricados por Ternium Siderar SA. Se mostró que con los aceros microaleados es posible una reducción de peso del 35 % en chasis de acoplados. Recientemente, la empresa REMOLQUES OMBU SA radicada en la ciudad de Las Parejas, presentó un gran interés en que estos aceros puedan ser utilizados en el rediseño y desarrollo de nuevas unidades de semirremolques con mayor capacidad, reduciendo la tara de los equipos, sin perder resistencia y brindando seguridad en sus productos. Para tal fin, en trabajos previos [3,4] se estudiaron las propiedades mecánicas del acero microaleado MLC 420. Sin enbargo, se debe tener en cuenta que gran parte de las estructuras consideradas se unen mediante soldadura ya que es más rentable que procesos de fabricación alternativos. En tales casos, el cíclo térmico de la soldadura puede provocar cambios microestructurales que modifiquen las propiedades mecánicas originales del material empleado [5]. Algunos productos fragilizan en la zona afectada por el calor (ZAC) produciéndose microfisuras que propagan, estando la pieza en servicio, y podrían llevar a un colapso prematuro de la estructura. Por tal motivo, este trabajo se centra en la caracterización de las uniones soldadas de aceros MLC 420 y aceros convencionales como el SAE 1010, estudiando principalmente las características microestructurales y cómo influyen en las propiedades mecánicas como ser la dureza y la resistencia a la tracción. Para tal fin, se recibieron chapas soldadas a tope con chaflán doble de acero microaleado MLC 420 y chapas soldadas de acero MLC 420 con acero SAE 1010. El material de aporte utilizado para la soldadura consistió de un alambre sólido ER70S6 y el tipo de soldadura empleado MIG/MAG (GMAW).

La metodología empleada consistió en un análisis de las diferentes zonas en la soldadura mediante un estudio metalográfico y mediciones de tensiones residuales, determinación de microdurezas en cada zona y análisis de la respuesta a tracción. En el caso de las uniones soldadas de acero MLC 420, se estudió la influencia de la dirección de laminación frente a las propiedades en tracción. Para ello se consideraron 3 arreglos diferentes según la dirección de laminación de la chapa: LL, LT y TT, siendo L la dirección de laminación y T la dirección transversal. De los



C

resultados se destaca que las chapas de acero MLC 420 soldadas tienen una resistencia a la tracción de aproximadamente 500 MPa, un poco menor a la resistencia mecánica del material base, y una deformación a rotura de aproximadamente 25% (Figura 1a). Cabe mencionar que los resultados en el comportamiento a tracción no presentan diferencias importantes en lo que respecta a la dirección de laminación de las chapas. La zona de estricción y rotura se presentó en el material base donde se concentraron fisuras críticas que llevaron al colapso de la muestra. Con respecto a la microestructura se observaron granos de ferrita equiaxiados distribuidos aleatoriamente con pequeñas islas de perlita. El material de soldadura presenta granos columnares formados por láminas de ferrita acicular con presencia de pequeños carburos y vestigios de perlita, además se observa ferrita proeutectoide en bordes de grano. La ZAC presenta granos poligonales de ferrita proeutectoide y perlita laminar en los bordes de granos. No se observaron cambios bruscos en la dureza.

(

Referente a la soldadura entre aceros SAE1010 y MLC 420, los resultados del ensayo de tracción mostraron que la deformación se produce mayoritariamente en el acero SAE 1010, alcanzando una tensión máxima de 360 MPa aproximadamente y un porcentaje de deformación a rotura del 18% como puede observarse en la Figura 1b. La estricción y la rotura final se dan en la zona del material correspondiente al SAE1010. Conrespecto al perfil de dureza se encontró mayor diferencia entre la soldadura y el material base SAE1010 que entre la soldadura y el material MLC 420.

Por lo tanto, de los resultados presentados se puede concluir que los aceros microaleados soldados conservan la resistencia mecánica del material base y en el caso de soldaduras mixtas la resistencia corresponde con la del material más blando, mientras que la eloganción disminuye notablemente.



Figura 1. a) Tensión de tracción de muestras soldadas de acero MLC 420 y material base sin soldar en diferentes direcciones de la chapa b) comportamiento a tracción de muestras soldadas mixtas de MLC 420 /SAE1010 en comparación con la curva de tracción del acero SAE 1010.

2. REFERENCIAS

1. Keele, R., Kimichi, M., Advanced High-Strength Steels: Application Guidelines, World Auto Steel, 6 ta ed, 2017.

2. Luis Arman, Silvio Alzari, Comparative fem simulation of dynamic loads on a trailer structure made of carbon manganese and microalloyed steels produced in Terniur Siderar, 6th Conference on uses of steel IAS, 2012, Rosario, Santa Fe, Argentina.

3. Marinelli M, Balbi M, Fuster V, Caracterización de aceros microaleados de alta resistencia. SAM-CONAMET 2018, Bariloche, 2018.

4. Mitchell D, Balbi M; Marinelli MC. Estudio en fatiga de un acero microaleado para uso industrial. XIII Jornada de Ciencia y Tecnología 2019, Rosario, Argentina

5. González-Palma R, Suárez-Bermejo J., Vicario F, Muñoz A., Procesos metalúrgicos de aceros microaleados de alta resistencia 450 EMZ tipo II en la zona afectada térmicamente debido al efecto multipasada en soldaduras por arco sumergido, Revista de Metalurgia, 2006, 42 (4):p. 256-269.



Nicolás Tenaglia^{(1)*}, Alejandro Basso⁽¹⁾, Roberto Boeri⁽¹⁾, Juan Massone⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): ntenaglia@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

En el área de la metalurgia de las aleaciones ferrosas ha habido, en los últimos años, un creciente interés en las microestructuras bainíticas libres de carburos (BLC). Estas se obtienen a partir de ciclos isotérmicos de austemperado de aceros de alto silicio (>1.5%). El bajo costo relativo, la simpleza de su procesamiento térmico y la excelente combinación de propiedades mecánicas que se obtienen, impulsaron el desarrollo de los aceros BLC en varios centros de investigación de todo el mundo. En efecto, es posible ajustar ciertos parámetros (composición química y ciclo térmico) para obtener ciertas propiedades mecánicas deseadas, lo cual hace de los aceros BLC excelentes candidatos para un gran número de aplicaciones [1-2].

Si bien la gran mayoría de los trabajos reportados en la bibliografía se enfocan en aceros conformados en caliente, se han encontrado algunos trabajos realizados sobre aceros colados. La principal diferencia entre un acero conformado y un acero colado es que este último presenta microsegregación de los elementos de aleación, provocando una composición química heterogénea en el volumen de las piezas. Esto trae aparejada una distribución no homogénea de fases (ferrita bainítica y austenita retenida) en cuanto a cantidad relativa, tamaño y composición química de las mismas.

Los pocos trabajos realizados sobre aceros BLC colados, así como la experiencia de la División Metalurgia de INTEMA en fundiciones de hierro austemperadas, cuyo procesamiento y microestructura es similar a los aceros BLC, ha motivado el desarrollo de aceros BLC colados. Este proyecto, que se lleva a cabo desde el año 2013, incluye el diseño de composiciones químicas adecuadas, el estudio de la estructura de solidificación de aceros colados de alto silicio, la cinética de transformación bainítica a distintas temperaturas y la determinación de las propiedades mecánicas y al desgaste.

Este trabajo resume las propiedades a la tracción obtenidas sobre aceros BLC colados con diferente composición química y parámetros de procesamiento térmico.

Los aceros utilizados en este trabajo son aceros de medio (0,4-0,45%) y alto (0,7-0,8%) carbono, aleados con 2% de silicio y 0,6% Mn. El alto contenido de silicio tiene como finalidad retardar significativamente la formación de carburos durante la transformación bainítica, logrando microestructuras compuestas por ferrita bainítica y austenita retenida. Además, los aceros utilizados cuentan con distintos aleantes como Cr, Ni, Cu, Mo, Al y Co. La composición química de los aceros se encuentra en la Tabla 1.

Los aceros, colados en moldes de arena con forma de "Keel block" de 32 mm de espesor (ASTM A703), fueron seccionados y mecanizados para obtener probetas de tracción de 1/4" (ASTM E8). Luego fueron tratados térmicamente a distintas temperaturas de austemperado. Las temperaturas y tiempos de los ciclos térmicos utilizados se encuentran detallados en la Tabla 1. Finalmente, las probetas fueron ensayadas en una máquina de ensayos universales, registrando tensión de fluencia, tensión de rotura y elongación total.

La Tabla 1 muestra los resultados de los ensayos de tracción. Se observa que es posible alcanzar



un amplio rango de propiedades, tanto en lo referido a tensión de fluencia y rotura, como ductilidad. Generalmente, al ser tratados a menor temperatura de austemperado, los aceros desarrollan una mayor resistencia, pero menor ductilidad. Lo opuesto ocurre a mayores temperaturas de austemperado.

Composición química del acero	Temp. de austemp. [°C]	Tiempo de austemp. [h]	Tensión de fluencia [MPa]	Tensión de rotura [MPa]	Elongación total [%]
	300	2,5	1567	1863	7,8
0,4C-2S1-0,6Mn-0,5Cr-0,5N1-	330	1,5	1493	1682	12,5
0,5100	350	1	1345	1493	9,9
	300	2,5	1563	1856	9,3
0,4C-2S1-0,6Mn-0,6Cr-0,6N1-	330	1,5	1482	1688	12,4
0,51410-0,0741-0,200	350	1	1324	1472	12,8
	280	4	1799	1979	3,3
0,54C-2Si-0,6Mn-0,5Cr	330	2	1599	1776	12,1
	350	1,5	1114	1312	16
	250	6	-	1946	0,4
0,7C-2Si-0,6Mn	300	3	1622	1859	7,2
	350	2	1233	1471	15,5
	250	6	-	1955	0,5
0,7C-2Si-0,6Mn-0,5Cr	300	3	1682	1876	8,1
	350	2	1201	1534	17,8

 Tabla 1: Composición química, parámetros de tratamiento térmico y resultados de ensayos de tracción de aceros BLC colados.

Se observa también que, en el rango de temperaturas de 330-350°C, se logran microestructuras de ultra alta resistencia y elevada ductilidad, sobre todo si se tiene en cuenta que se trata de aceros colados, cuya ductilidad es generalmente menor a la de los aceros conformados, debido a la presencia de defectos de colada. Las propiedades obtenidas cumplen sobradamente los requerimientos de la norma ASMT A148, que especifica propiedades mecánicas para aceros colados de alta resistencia. Además, se han obtenido propiedades superiores a las reportadas anteriormente para aceros BLC colados [3] y comparables con las reportadas para aceros colados) no resulta tan perjudicial para este tipo de microestructuras, pues es posible obtener, en todo el volumen de las piezas, la microestructura deseada, evitando la presencia de fases indeseadas.

Por último, cabe mencionar que las propiedades obtenidas en este trabajo son superiores a las de otros aceros de mucho mayor costo relativo, como los Maraging, lo que motiva a continuar con el desarrollo de aceros BLC colados.

2. REFERENCIAS

1. De Moor E, Speer JG. Chapter 10: bainitic and quenching and partitioning steels. In: Rana R, Singh SB, editors. Automotive steels. Cambridge: Woodhead Publishing; 2017. p. 289–336.

3. Putatunda S. Influence of austempering temperature on microstructure and fracture toughness of a high-carbon, high-silicon and high-manganese cast steel. Mater Des. 2003;24:435–443.

4. Garcia-Mateo C, Caballero FG. Understanding the mechanical properties of nanostructured bainite. In: Aliofkhazraei M, editor. Handbook of mechanical nanostructuring. Weinheim: Wiley-VCH; 2015. p. 35–65.

^{2.} Caballero FG. Chapter 12: carbide-free bainite in steels. In: Pereloma E, Edmonds DV, editors. Phase transformations in steels. Cambridge: Woodhead Publishing; 2012. p. 436–467.

PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE FRACTURA DE MATERIALES AISLANTES COMERCIALES DEL SISTEMA Al₂O₃-SiO₂

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Anabella Mocciaro⁽¹⁾, Juan M. Martinez^(1,2), Paula V. López^{(1,2)*}, M. Susana Conconi^(1,2), Nicolás M. Rendtorff^(1,2)

⁽¹⁾ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), CONICET La Plata-CIC-Universidad Nacional de La Plata, M.B. Gonnet, Bs As, Argentina.

⁽²⁾ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Bs. As, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): plopez@cetmic.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

Para industrias de alta temperatura (>1000 °C) la utilización de materiales aislantes es fundamental para reducir el costo energético. En este sentido, los materiales cerámicos porosos presentan una alta refractariedad y una baja conductividad térmica por lo cual son ampliamente utilizados con estas aplicaciones. Además del aislamiento térmico, los materiales cerámicos porosos se pueden utilizar en muchas otras aplicaciones, como filtros para gases calientes o metales líquidos, sustratos paracatalizadores químicos y biológicos e implantes, etc. Esta variedad de aplicación motiva al estudio de los materiales cerámicos porosos y de sus propiedades.

En este trabajo se estudia una familia de cerámicos refractarios comerciales (JM23, JM26, Jm28), del sistema Al_2O_3 -SiO₂, recomendados para estas temperaturas, con el objetivo de correlacionar las propiedades estructurales con las propiedades y comportamientos tecnológicos críticos. Para ello se caracterizó su microestructura por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y por porosimetría de mercurio. A su vez, se identificaron las fases cristalinas presentes por difracción de rayos X (DRX) y se cuantificaron por el método de Rietveld.

Las propiedades mecánicas estudiadas fueron resistencia mecánica a la flexión en tres puntos (MOR) y tenacidad a la fractura (K_{IC}) por el método de entalla. A partir de este último también se determinó la

energía de fractura (γ WOF) [1,2]. Los ensayos se realizaron en barras prismáticas de 30 x 30 x 115 mm³.

En base al estudio de la microestructura y de las fases cristalinas y no cristalinas presentes en los materiales se explicó el comportamiento mecánico de los mismos. A mayor contenido de mullita en el material refractario, mayor fue la resistencia a la flexión y mayor tenacidad a la fractura. Los materiales presentaron un comportamiento semi-frágil en el ensayo de resistencia a la flexión y un comportamiento de fractura estable en el método de entalla (Figura 1).



Figura 1. Curvas de esfuerzo a la flexión vs elongación (a) y de carga vs elongación en el método de la entalla (b) de los materiales estudiados.

2. REFERENCIAS

1. García-Prieto, A. Influence of microstructural characteristics on fracture toughness of refractory materials. Journal of the European Ceramic Society, 2015. 35(6): p.1955-1970.

2. Rendtorff, N. Mechanical and thermal shock behavior of refractory materials for glass feeders. Materials Science and Engineering A, 2010. 527(16-17): p. 3840-3847.

ENSAYOS DE COMPRESIÓN DE FUNDICIÓN ESFEROIDAL

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Ricardo Antonio Martínez

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): rimarti@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La fundición esferoidal (FE) constituye un grupo adaptable de hierro fundido que abarca un amplio rango de propiedades mecánicas, mediante el control de su microestructura por medio de tratamientos térmicos.

La matriz metálica con grafito libre en forma de nódulos juega un rol preponderante en las propiedades mecánicas del material. Esta puede ser controlada durante el proceso de colada por medio del agregado de elementos de aleación junto con un control sobre las velocidades de enfriamiento de los moldes Se debe tener en cuenta que además de nódulos y matriz metálica, la microestructura presenta zonas generadas durante el proceso de solidificación usualmente conocidas como LTF, donde es posible detectar la presencia de microconstituyentes frágiles y algunos defectos como poros e inclusiones [1].

La variación de propiedades mecánicas mediante tratamientos térmicos permite obtener elongaciones entre 15 y 28% (ferritizado) con valores de resistencia de aceros de bajo contenido de carbono, mientras que con matrices perlíticas (normalizado) los valores de resistencia resultan mayores (alrededor de 800 Mpa), aunque con una deformación más baja. La variedad conocida como ADI (austemperizado) con una matriz ausferrítica que brinda propiedades a la tracción mayores dependiendo del grado (existen diferentes de acuerdo con la temperatura de tratamiento isotérmico) permite obtener un rango de valores que van desde los 900 MPa hasta 1600 MPa, aproximadamente.

También es posible obtener matrices martensíticas (temple) para aplicaciones muy específicas donde se obtiene una muy alta resistencia con una casi nula deformación plástica.

Las propiedades mecánicas reportadas para FE incluyen datos básicos de tracción y otras propiedades entre las que se pueden mencionar impacto (con y sin entalla), tenacidad a la fractura (KIC) y respuesta a la aplicación de cargas cíclicas [2 a 6].

Los mecanismos de falla actuantes bajo distintas solicitaciones de carga aplicada y la influencia de agua en la superficie del material durante el ensayo, han sido también estudiados.

Sin embargo, un aspecto no muy explorado dentro de las propiedades de este material lo constituye su respuesta ante la aplicación de cargas compresivas.

El ensayo de compresión con abarrilamiento debido a las fuerzas de fricción, juega un rol importante en la ciencia de materiales e ingeniería de aplicación. Esta afirmación se basa en la capacidad de este ensayo de laboratorio de simular diferentes escenarios de deformación. La mecánica del proceso compresivo es crítica para modelar energía almacenada, microestructura y comportamiento de un metal deformado y es por este

motivo que resultó de interés realizar ensayos de compresión sobre la FE, como un aporte a la base de datos del diseñador que opte por aplicar este material.

Utilizando una colada realizada en forma de bloques y en planta piloto y siguiendo las prácticas convencionales de nodulización, inoculación y colado se obtuvieron cilindros de 12 mm de diámetro. Estos cilindros fueron tratados térmicamente para obtener las diferentes matrices



mencionadas anteriormente y se evaluaron diferentes relaciones altura/diámetro (h/D). Entre los resultados obtenidos se encuentran los valores de la tensión 0,2%, así como deformación longitudinal Δ h, variación del diámetro Δ D y se calculó el índice Δ h/ Δ D (Tabla 1). Mediante cortes longitudinales y transversales se evaluó el comportamiento de la matriz antes las deformaciones producidas, así como las superficies de las muestras. Mediante microscopía óptica se pudo observar la deformación microestructural (Figura 1) así como la generación de fisuras en distintos lugares.

Se concluye que este trabajo preliminar, además de aportar datos al diseñador, ofrece la posibilidad de continuar explorando el comportamiento del material bajo esta solicitación en trabajos futuros.



Figura 1. Esquema de ensayo y generación de fisuras.

	Altur	a de la muest	ra
Resultado	15	25	35
$\Delta h (mm)$	0.097	0.193	0.264
$\Delta D (mm)$	0.03	0.062	0.089
$\Delta h/\Delta D$	0.309	0.321	0.337
σ0.2%	210	218	215

Tabla 1. Valores obtenidos en el ensayo de compresión para diferentes alturas.

2. REFERENCIAS

1. Rivera G, Boeri R, Sikora J. Revealing the solidification structure of nodular iron. Int J Cast Met Res. 1995;8(1):1-5.

2. Ductile iron data for design engineers, QIT Fer et titane Inc, 1990

3. Martínez RA, Boeri R, Sikora JA. Impact and fracture properties of ADI; comparison with SAE 4140 steel. AFS Trans. 1998;98–08:28-30.

4. Greno GL, Otegui JL, Boeri R. Mechanism of fatigue crack growth in Austempered ductile iron. Int'l J of Fatigue. 1999;21-35.

5. Galarreta I, Boeri R, Sikora J. Free ferrite in pearlitic ductile iron – morphology and its influence on mechanical properties. Int J Cast Met Res. 1997;9–6:353-358.

6. Borsato T, Ferro P, Berto F, Carollo C. Mechanical and fatigue properties of heavy section solution strengthened ferritic ductile iron casting. Advances Engineering Materials. 2016;18(12):2070-2075.



ENSAYOS DE COMPRESIÓN DIAMETRAL SOBRE MUESTRAS DE FUNDICIÓN ESFEROIDAL

Ricardo Antonio Martínez

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): rimarti@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El ensayo de compresión diametral es también conocido como ensayo de disco brasileño, ensayo de tracción indirecto o ensayo de aplastado compacto. Es usado como un ensayo mecánico que abarca materiales utilizados en diversos campos tecnológicos como concreto, cerámicos, compuestos metálicos y comprimidos utilizados como forma de dosaje de productos farmacéuticos [1]. En el marco de una serie de estudios sobre el comportamiento de la fundición esferoidal (FE) bajo esfuerzos compresivos se decidió la utilización de este ensayo.

El ensayo induce una tensión local de tracción en la dirección transversal a la tensión compresiva aplicada, utilizando geometrías de muestra sencillas para medir una fuerza límite que cause la fractura.

Cuando un disco es comprimido por dos cargas diametralmente opuestas se generan tensiones perpendiculares a la dirección de carga, que son proporcionales a la fuerza compresiva aplicada. Es posible asumir a estas tensiones perpendiculares inducidas como constante, sobre una región amplia alrededor del centro del disco [2, 3].

Las muestras utilizadas fueron obtenidas en una colada en forma de bloque y bajo procedimientos convencionales de moldeo y colada en planta piloto. Se utilizaron muestras con un diámetro (D) de 12mm y con tres espesores (t), 5, 7 y 9 mm, con el objetivo de evaluar la influencia de la relación t/D sobre el comportamiento en lo que respecta a deformación y modo de falla.

Se utilizaron probetas en la condición "as cast", ferritizadas, ADI y templadas, es decir con matrices ferrítico - perlítica, ferríticas, ausferrítica y martensítica respectivamente.

Se aprovechó también la posibilidad de utilizar este ensayo para evaluar una característica de falla muy particular que se presenta en la fundición nodular austemperizada (ADI), cuando la superficie de la muestra sometida a carga está en contacto con agua.

Para esto fue necesario evaluar en primera instancia probetas en seco y poder determinar la iniciación de posibles fisuras superficiales en diferentes estadios del proceso de falla del material que luego cuando la superficie esta húmeda cobran importancia en el mecanismo de falla [4].

Los registros de carga aplicada / desplazamiento de las placas para el ensayo de compresión diametral en muestras de matriz martensítica son presentados en la Figura 1. Estos muestran un segmento inicial no lineal, probablemente asociado a un aplastamiento inicial en la zona de contacto donde las tensiones compresivas son muy altas, seguido por una zona lineal hasta el punto de falla, el cual está representado con una clara caída luego de alcanzar la carga máxima.

Los gráficos corresponden a los tres espesores evaluados, en la condición seca y húmeda. Debajo de los registros es posible observar fisuras superficiales representativas en las muestras, el inicio de la falla se localiza principalmente en el centro sobre la línea de carga diametral en donde tiene lugar el valor máximo de tensión.

Otras fisuras comienzan a ambos lados de la línea central, probablemente generadas por la contribución de tensiones de corte en estas zonas, o a algún tipo de discontinuidad en el campo tensional y por desplazamientos que podrían ocurrir a ambos lados de la superficie de contacto de

carga, haciendo que estos lugares sean serios candidatos para la iniciación de fisuras, además del centro del disco.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Tal como se observa en el ensayo de tracción uniaxial, la presencia de agua en la superficie al momento del ensayo parece tener influencia en el mecanismo de falla, El agua que penetra en la punta de las fisuras tempranas podría debilitar su resistencia e inducir una rápida propagación. Como puede observarse algunas muestras se fragmentaron de manera fulminante cuando fueron ensayadas sumergidas en agua.

Si las fisuras iniciales ocurren en el centro de la muestra, una vez que estas alcanzan la superficie, la presencia de agua debilita la punta de la fisura, También contornos celulares interconectados presentes en la matriz conducen a una ramificación interna de las fisuras, sumando un ingrediente muy favorable para inducir esta drástica fragmentación, tal como fuera observada. La falla de muestras ensayadas sumergidas ocurrió a niveles de carga más bajos que aquellos registrados en muestras ensayadas en la condición seco.

La tabla muestra los valores de resistencia obtenidos, así como un índice de deformación. Fue posible identificar este ensayo como una herramienta útil para evaluar modos de iniciación y propagación de fallas en la FE y se propone extender estos estudios en trabajos futuros.



		σ _R (MPa)	i=a/B
5mm	Seco	450	1,05
	Hůmedo	610	1,09
7mm	Seco	520	1,1
	Húmedo	550	1,05
9mm	Seco	530	1,06
	Húmedo	550	1,09

Figura 1. Registros carga desplazamiento y aspecto de las muestras

Tabla 1. Valores de resistencia e índice i

2. REFERENCIAS

1. Carniero FLLB. A new method for determining the tension stress in the concrete. Proceedings of 5th Meet of Association Brazilian for Standardization - ABNT. 1943:126-129.

2. Li D, Wong LNY. The Brazilian disc test for rock mechanics applications: review and new insights. Rock Mech Eng. 2013;46(2):269-287.

3. Hertz H. GesammelteWerke (CollectedWorks). Leipzig; 1895.

4. Procopio AT, Zavaliangos A, Cunnigham JA. Analysis of the diametrical compression test and the applicability to plastically deforming materials. J Mat Sci. 2003;38(17):3629-3639.


MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Mercedes Lucero⁽¹⁾, Leonardo Tufaro^(1,2), Valeria de la Concepción^{(1,2)*}, Hernán Svoboda^(1,3)

⁽¹⁾ GTSyCM3, INTECIN, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Ciudad de Buenos Aires, Argentina. ⁽²⁾ Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Laboratorio de Soldadura SOMyL, San Martín, Pcia. De Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): vdelaconcepcion@inti.gob.ar

1. RESUMEN

En los últimos años, la industria automotriz se ha orientado al desarrollo de vehículos con mayores niveles de seguridad, menor consumo de combustible y métodos de producción más rentables, en el marco de una necesidad de reducir las emisiones de CO₂. Así, se ha producido un fuerte crecimiento del uso de Aceros Avanzados de Alta Resistencia (AHSS). Dentro de esta familia, los aceros de fase dual (DP) ofrecen una buena combinación de resistencia, conformabilidad, soldabilidad y capacidad de absorción de energía. Los mismos están constituidos por una matriz ferrítica con porcentajes variables de martensita [1]. La mayor parte de los componentes estructurales de un vehículo son de construcción soldada, siendo uno de los procesos más utilizados la soldadura GMAW (del inglés Gas Metal Arc Welding) debido a elevada productividad y a la fácil robotización. La buena combinación de propiedades de los DP se obtiene a partir de las características de su microestructura, la cual se verá afectada por el ciclo térmico de la soldadura.

En este sentido, la distancia a la línea central de la unión define la temperatura pico alcanzada y las velocidades de enfriamiento en dicha zona. Se ha observado que en la Zona Afectada por el Calor (ZAC), principalmente donde se alcanzan temperaturas cercanas a la temperatura crítica inferior (AC1) se produce el revenido de la martensita del DP, generando un ablandamiento y consecuente pérdida de resistencia de la unión soldada, la que queda determinada por la mínima dureza alcanzada en dicha zona [2].

La simulación física de ciclos térmicos, mecánicos o termomecánicos es un campo de gran interés que ha sido desarrollado para diversas aplicaciones, como simulación de procesos de deformación plástica en frío y en caliente, soldadura y otros [3]. Estas técnicas permiten simular en probetas las condiciones que se tienen en diferentes procesos de fabricación como los mencionados, aplicando ciclos térmicos, mecánicos o termomecánicos sobre probetas de ensayo, generando por ejemplo la microestructura y propiedades similares a las obtenidas en la realidad. Esto permite evaluar la evolución microestructural y las propiedades resultantes sin necesidad de realizar la soldadura. Asimismo, en el caso de la soldadura, las diferentes zonas que se obtienen como consecuencia de la soldadura varían punto a punto, involucrando cada una de ellas volúmenes pequeños de material, lo que muchas veces no permite evaluar sus propiedades más que con mediciones locales, como por ejemplo microdureza.

El objetivo de este trabajo simular físicamente el ciclo térmico generado durante la soldadura GMAW de un acero DP1000, correspondiente a la zona que controla las propiedades mecánicas de la unión soldada.

A este fin se tomo como referencia los resultados obtenidos en trabajos anteriores en relación a la soldadura GMAW de un acero DP1000 en chapa de 1,2 mm [2]. Las soldaduras se realizaron con aportes térmicos (HI) de entre 110 y 120 J/mm, dando como resultado una dureza mínima de entre 200 y 210 HV en la zona donde se alcanzó una temperatura cercana a AC1, ubicada en el límite entre la Zona Subcrítica (ZSC) y la Zona Intercrítica (ZIC). La resistencia a la tracción de las



uniones soldadas descriptas se encontró entre S_{UTS} = 680-770 MPa y la rotura se localizó en dicha zona de mínima dureza.

El material base empleado en el presente trabajo para simular físicamente la situación descripta fue el mismo acero DP1000 que el utilizado en el trabajo de referencia. El material es un acero de bajo carbono aleado al Mn y Si, con presencia de microaleantes como el Nb. La microestructura inicial está compuesta por ferrita y martensita con una fracción aproximada de 45 %. La microdureza Vickers del material fue de HV = 309, con una resistencia a la tracción de s_{UTS} =1032 MPa.

La simulación se realizó en un horno de inducción, adaptado para estas aplicaciones. Las muestras cicladas fueron probetas de tracción de 110 mm de longitud, 4 mm de ancho y 2 mm de espesor, con una longitud calibrada de 25 mm. La longitud de la bobina es de 40 mm, por lo que toda lo longitud calibrada de la probeta se encuentra dentro del plateau del horno (Figura 1a). La temperatura máxima a alcanzar para simular la condición de máxima degradación en la soldadura fue de 700 °C. Los parámetros del horno se definieron a partir de pruebas preliminares. Una de las probetas cicladas se instrumentó con una termocupla en el centro de la longitud (centro de la bobina) y se adquirió el ciclo térmico experimentado por ese punto durante la simulación física. En la Figura 1b se muestra el ciclo térmico obtenido.



Figura 1. a- Probeta de acero DP1000 en horno de inducción para ciclado térmico, b- Ciclo Térmico aplicado, c- Microestructura obtenida

La temperatura máxima alcanzada fue de 701°C y el ciclo térmico en su conjunto fue semejante al generado durante la soldadura. La microestructura está constituida por ferrita y carburos, producto del revenido a alta temperatura de la martensita preexistente (Figura 1c), consistentemente con lo observado en la zona de mínima dureza de la junta soldada. La microdureza promedio de la probeta simulada fue de 208 HV, similar a la obtenido en la interfaz ZAC-IC/SC de las probetas soldadas, correspondiente a la dureza mínima de la junta soldada (200-210 HV). La resistencia a la tracción obtenida de la probeta simulada fue de 754 Mpa, semejante al promedio de las obtenidas en los ensayos de tracción de las juntas soldadas (680-770 Mpa).

La metodología empleada para la simulación física de la ZAC correspondiente a la mínima dureza de juntas soldadas de acero DP1000 mostró ser satisfactoria, reproduciendo lo obtenido en la soldadura en cuanto a microestructura, microdureza y resistencia a la tracción. Esto permite caracterizar el comportamiento esperado para una dada junta soldada sin necesidad de realizar la soldadura. Asimismo, mediante esta metodología puede obtenerse un volumen de material mayor lo que permite una caracterización con mayor profundidad de las propiedades mecánicas de dicha zona, controlante de la integridad de la junta soldada.

2. REFERENCIAS

1. S. Keeler, M Kimchi and P. Mooney, Advanced High Strength Steel (AHSS) application guidelines WorldAutoSteel, 2017.

2. C. Marconi, M. J. Castillo, C. Consigli, H. G. Svoboda, Optimización de parámetros de soldadura GMAW en aceros DP1000, XLII CONSOLDA, Brasil, 2016.

3. Sh. Askhami et al., Thermomechanical simulation of the heat-affected zones in welded ultra-high strength steels: Microstructure and mechanical properties. Materials & Design 213 (2022) 110336.



MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Valeria de la Concepción María^{(1)*}, Leonardo Tufaro⁽¹⁾, Hernán Svoboda^(2,3)

⁽¹⁾Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Laboratorio de Soldadura SOMyL, SanMartín, Pcia. De Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾Laboratorio de Materiales y Estructuras (LAME) Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): vdelaconcepcion@inti.gob.ar

1. RESUMEN

Los aceros TRIP (Transformation Induced Plasticity) forman parte de la familia de Aceros Avanzados de Alta Resistencia (AHSS), pudiendo contener dentro de su microestructura fases como martensita, bainita, ferrita, con un porcentaje de austenita retenida. Dicha fase va transformándose en martensita a medida que el acero es deformado plásticamente. Este efecto otorga una muy buena combinación entre resistencia y ductilidad [1]. Estas microestructuras se obtienen a partir de tratamiento térmicos realizados sobre aceros cuya composición química favorezca la formación de las fases mencionadas.

Para analizar la transformación de la austenita retenida, es conveniente introducir el mayor nivel de deformación posible sobre un acero TRIP. En este sentido, el ensayo de compresión presenta una ventaja sobre el ensayo de tracción uniaxial, ya que, en este último, es más limitada limitada la deformación uniforme que puede alcanzarse debido al "necking". La desventaja que presenta el ensayo de compresión es que las deformaciones producidas sobre una misma muestra no son uniformes, debido a la fricción existente entre las caras de la probeta y los platos de la máquina de ensayo. La influencia de la fricción sobre la deformación de la muestra es mayor en las zonas cercanas a las caras (extremos), y está minimizada hacia la sección transversal central de la probeta. A su vez, debido a este efecto se obtiene una resistencia mayor a la que efectivamente presenta el material [2]. A fin de caracterizar el comportamiento intrínseco del material, libre de los efectos que pueda introducir la metodología de ensayo, es que resulta de interés estudiar procedimientos que permitan minimizar los efectos de la fricción en el ensayo de compresión.

El objetivo de este trabajo es desarrollar una metodología para obtener la curva de flujo de diferentes aceros TRIP a partir del ensayo de compresión, minimizando la influencia de la fricción inherente a dicho ensayo.

A este fin, a partir de muestras de un acero al C-Mn-Si extraídas de una barra de 16 mm de diámetro se obtuvieron dos aceros TRIP mediante tratamientos térmicos de austenización completa a 900°C por 30 minutos, seguida de un temple isotérmico (austempering) a dos temperaturas diferentes en la última etapa: 300°C y 400°C, por 15 minutos. Sobre cada uno de los materiales obtenidos, se efectuó un análisis metalográfico y cuantificación de la fase austenita mediante difracción de rayos X.

A su vez, sobre diversas muestras de ambos aceros TRIP obtenidos, se aplicaron distintos niveles de deformación por compresión. Durante los ensayos de compresión, en los quese empleó lubricación entre los platos y la probeta, se adquirieron la carga y el desplazamiento de la mesa, a partir de los que se obtuvieron las curvas tensión-deformación verdadera. Se midieron la altura (h) y el diámetro (diam) de cada probeta antes y después de la deformación, determinándose las deformaciones a partir de la variación de longitud y altura, para cada caso. Adicionalmente, de las muestras ensayadas, se realizaron cortes transversales sobre la sección mayor, donde se determinó la microdureza Vickers (HV) con una carga de 0,3 kgf en la línea media de la altura de



la probeta. Con los valores promedio de HV obtenidos, se estimaron valores de tensión de flujo (σ 0), empleando la relación σ 0=HV*9,81/2,9;donde σ 0 se expresa en MPa [3].

De la caracterización de los aceros obtenidos se confirmó la presencia de una microestructura característica de este tipo de aceros, con un porcentaje en volumen de austenita retenida de 12% (muestras tratadas a 300°C) y 22% (muestras tratadas a 400°C). De los ensayos de compresión, se obtuvo una tensión al límite proporcional 0,2% de 1500 MPa y 850 MPa, respectivamente.

Se observó un aumento de la microdureza en la zona central de la probeta con el porcentaje de deformación aplicado, consistentemente con lo esperado. En la Figura 1 se muestran las curvas de flujo para ambos aceros analizados, obtenidas con los valores de $\sigma 0$ estimados mediante las mediciones de HV y los valores de deformaciones verdaderas obtenidas de las mediciones de h y diam de las probetas ensayadas.



Figura 1. Curvas de flujo obtenidas para ambos aceros TRIP.

Los datos experimentales se ajustaron con curvas potenciales asociadas al modelo de Hollomon, observándose buenos ajustes ($R^2>0.92$). En general, si bien los resultados fueron similares para ambas estimaciones de la deformación, resultó una mayor deformación medida sobre el diámetro central de las muestras en comparación con la deformación medida a partir de la altura, de acuerdo a lo esperado, ya que la medición de la deformación a partir del acortamiento puede presentar un mayor efecto de la fricción. A pesar de esto, la forma de calcular la deformación verdadera no afectó las expresiones obtenidas. Se pueden observar mayores tensiones de flujo para el acero TRIP tratado a 300°C, consistente con una mayor tensión al límite proporcional 0,2% obtenida del ensayo, así como un menor exponente de endurecimiento (n), en comparación con los mismos valores obtenidos para el acero TRIP tratado a 400°C.

La metodología propuesta permitió obtener curvas de flujo minimizando el efecto de la fricción durante el ensayo de compresión, constituyéndose en una alternativa para el análisis del comportamiento mecánico de este tipo de materiales.

2. REFERENCIAS

1. Advanced High Strength Steels Application Guidelines 7.0, abssinsights.org, 2022.

2. Hertzberg, R. W., Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, 5° ed., John Wiley and Son inc., 2012.

3. Sonmez, F.O., and Demir, A., Analytical relations between hardness and strain for cold formed parts. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 186: p. 163-173.



INFLUENCIA DE LA ENERGÍA DE FALLA DE APILAMIENTO SOBRE EL ENDURECIMIENTO POR DEFORMACIÓN Y LA RESISTENCIA A LA ABRASIÓN EN ACEROS FUNDIDOS Fe/22Mn/xC

Rodrigo Allende-Seco^{(1)*}, Artigas Alfredo^{(1,2)*}, Benjamín Becerra⁽¹⁾, Anmerie Silva⁽¹⁾, Cristian Wolf⁽¹⁾

⁽¹⁾Departamento de Ingeniería Metalúrgica (DIMET), Universidad de Santiago de Chile (USACH), Santiago, Chile. ⁽²⁾Laboratorio SIMET-USACH, Santiago, Chile.

*Correo Electrónico (autor de contacto): rodrigo.allende@usach.cl

1. RESUMEN

El presente trabajo, trata sobre el estudio de aceros fundidos de alto contenido de manganeso (Mn >20%) y baja energía de falla de apilamiento (10 mJ/m2 < EFA < 35 mJ/m2). Las aleaciones de estudio fueron Fe22Mn0,2C, Fe22Mn0,5C y Fe22Mn0,8C (Bajo C, Medio C y Alto C) y fueron sometidas a deformación en frío mediante laminación y luego evaluadas en cuanto a su resistencia a la abrasión mediante un equipo de desgaste, bajo ASTM G65. Las composiciones se definieron mediante el diseño de aleaciones según métodos termodinámicos que relacionan la composición y EFA en el sistema FeMnC[1], calculando los contenidos de C para el sistema Fe22Mn que presentan EFA de 10, 20 y 30 mJ/m2 respectivamente. El propósito fue evaluar y relacionar los cambios microestructurales (producto de la deformación en frío), con durezas y resistencia a la abrasión.

Para la definición de las condiciones bajo las que se evaluarían las aleaciones de interés (porcentajes de deformación en frío) se realizó una caracterización de un revestimiento de chancador de cono secundario, denominado convaca, proporcionada por un fabricante nacional tras su uso en faena. Se estudió su microestructura, resistencia a la abrasión y durezas.

El trabajo se dividió en tres fases. La primera fase, se centró en la definición de las variables bajo las que se evaluarían las aleaciones, para ello se caracterizó una cóncava de chancadora de cono, determinando la tasa de deformación en frío (laminación) equivalente a la deformación en uso que proveía de la dureza y resistencia al desgaste abrasivo. En la segunda fase, estas condiciones se replicaron para las aleaciones de interés. Tras ello fueron evaluadas mediante microscopía (óptica y electrónica), difracción de rayos X y desgaste ASTM G65. Finalmente, en la tercera etapa, se profundizó el estudio de los modelos termodinámicos incluyendo la influencia de las concentraciones de Cr, Ni, Cu, Si y Al al sistema FeMnC, para proponer en función de los resultados obtenidos un conjunto de aleaciones que parecieran interesantes seguir estudiando bajo similares condiciones.

El término del trabajo se ha podido dar cuenta de los siguientes aspectos:

a. Se ha logrado implementar un experimento para evaluar aceros austeníticos al Mn mediante el uso de laminación en frío y mediciones de desgaste abrasivo. Se ha requerido 0,636 J mm⁻³ para endurecer un acero Hadfield comercial mediante laminación a niveles comparables con su endurecimiento en uso como revestimiento de chancador[2].

b. Durante la solidificación de los lingotes se han desarrollado tamaños de granos cuyo tamaño excede el milímetro con segregaciones dendríticas. Los tamaños de grano son mayores a los de piezas de ingeniería disponibles en el mercado nacional.

c. Se ha confirmado la relación entre endurecimiento por deformación y EFA para aceros fundidos Fe22Mn con contenidos de C entre 0,2 y 0,78 % en peso[3].



MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

e. Se ha evaluado, pero no de manera precisa una relación entre dureza y resistencia al desgaste en este tipo de materiales, pues al presentar segregación distintas regiones de la misma muestra se endurecieron de manera dispar lo que trajo como consecuencia un aumento en la pérdida de masa tras el ensayo de abrasión a las esperadas y descritas en la literatura[4].

f. Se hace necesario explorar el efecto de técnicas de estado pastoso y/o afinamiento de grano que apunten a la redistribución de soluto y disminución del tamaño de la estructura si el objetivo es buscar mejorar el desempeño (durabilidad de revestimientos) de aceros para revestimientos de chancadores[4].

g. La incorporación de elementos aleantes para disminuir la EFA en este tipo de aleaciones se podría realizar mediante disminución del contenido de C e incrementos de los contenidos de Cr (hasta un 3,5 %), de Si (hasta un 1,5 %) y Ni (hasta un 4 %) que aún deben ser evaluados también desde el punto de vista económico[5,6].



Figura 1. a. Relación EFA vs endurecimiento por indentación y dureza. b. Variación de la EFA de un Hadfield comercial ASTM A128 Gr. A con la incorporación de elementos aleantes.

2. REFERENCIAS

 $1.\,Allain,\,S., Chateau,\,J.\,P.,\,Bouaziz,\,O.,\,Migot,\,S.\,y\,Guelton,\,N.\,(2004).$ Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe–Mn–C alloys. Materials Science and Engineering: A, 387, 158-162

2. Allende-Seco, R., Artigas, A., Bruna, H., Carvajal, L., Monsalve, A., & Sklate-Boja, M. F. (2021). Hardening by Transformation and Cold Working in a Hadfield Steel Cone Crusher Liner. Metals, 11(6), 961.

3. Allende, R., Artigas, A., Monsalve A., Carvajal, L. (2019). Determinación del índice de endurecimiento por deformación en aceros fundidos de alto manganeso. 19º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM. 3-7 de noviembre de 2019. Valdivia, Chile.

4. R. Allende (2021). Influencia de la Energía de Falla de apilamiento sobre el endurecimiento por deformación y la resistencia a la abrasión en aceros fundidos Fe22MnxC. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Chile.

5. Carrión, J. y Dall'Orso, F. (2020). Diseño de composición química de aceros austeníticos al Mn mediante modelos termodinámicos para cálculos de energía de falla de apilamiento. Tesis de pregrado, Universidad de Santiago de Chile.

6. Kolokoltsevi, V. M., Vdovin, K. N., Gorlenkol, D. A., & Gulin, A. E. (2016). Calculation (of stacking fault energy and its influence on abrasive vvear resistance of hadfield cast steel cooled at different rates. Cis iron and Steel Review, 11, 35-40.

FATIGA DE CONTACTO POR RODADURA SOBRE UN ACERO SAE 4140, CON DISTINTAS COMBINACIONES DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

MAR DEL PLATA Del 2 al 6 de mayo de 2022

Alejo D. Mandri^{(1)*}, Diego A. Colombo⁽¹⁾, Ricardo C. Dommarco⁽¹⁾, Sonia P. Brühl⁽²⁾

⁽¹⁾Grupo Tribología – Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de Mar del Plata INTEMA – CONICET, Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾ Grupo de Ingeniería de Superficies, Fac. Reg. Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional (FRCU-UTN), Concepción del Uruguay, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): alejomandri@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Desde hace décadas, el fenómeno de fatiga de contacto por rodadura (FCR) ha ganado atención en los ámbitos de la industria y la investigación en ciencia de los materiales, dada la frecuencia con que puede presentarse y la magnitud de los posibles daños asociados. Se trata de un mecanismo de desgaste que tiene lugar en elementos de máquina sometidos a cargas de contacto cíclicas y concentradas, y su probabilidad de ocurrencia se incrementa enormemente cuando las condiciones de lubricación no son las óptimas, produciéndose el contacto entre las micro asperezas de ambas superficies. Cuando ello ocurre, opera el modo de falla superficial temprano, que puede combatirse con el uso de tratamientos superficiales que retardan la nucleación de fisuras. Diversos trabajos de investigación han encontrado mejoras en la vida a la FCR de aceros y otras aleaciones, al ser recubiertos con películas delgadas y duras, depositadas por métodos como PVD y CVD [1]. A su vez, numerosas publicaciones muestran que el uso de tratamientos dúplex, que combinan una modificación superficial del sustrato con la deposición de un recubrimiento duro, pueden mejorar el comportamiento tribológico de los componentes, reduciendo el salto de propiedades entre sustrato y recubrimiento [2].

El objetivo del presente trabajo ha sido estudiar el comportamiento tribológico de un acero SAE 4140, con distintas combinaciones de tratamientos superficiales, haciendo foco en el desgaste por fatiga de contacto por rodadura (FCR) en condiciones que promuevan el modo superficial temprano de falla. Para ello fueron mecanizadas probetas de acero SAE 4140, en forma de discos de 63 mm de diámetro y 10 mm de espesor, a partir de una barra redonda comercial. Las probetas fueron sometidas a temple y revenido. Se austenizó en horno mufla a 850 °C durante 2 horas con protección sólida (carbonilla y carbonato de Bario), enfriando con posterioridad en una batea con aceite para temple a temperatura ambiente. Posteriormente fueron revenidas a 520 °C durante 2 horas. Las superficies planas fueron rectificadas con una rectificadora tangencial, y terminadas manualmente con lijas al agua de granulometría sucesivamente más fina, eliminándose las marcas del mecanizado previo, hasta alcanzar un grano 600. Posteriormente fueron identificadas en tres grupos (G1, G2, G3) destinados a recibir distintos tratamientos:

G1: Nitruración iónica;

G2: Nitruración iónica y posterior recubrimiento de TiN aplicado por PVD;

G3: Recubrimiento de TiN aplicado por PVD.

Los grupos 1 y 2 fueron nitrurados por la empresa IONAR S.A., y los grupos 2 y 3, fueron recubiertos por la empresa SUDOSILO S.A.

Los ensayos para evaluar la resistencia a la FCR se realizaron con una máquina tipo arandela plana, en la cual una probeta en forma de disco gira sobre un conjunto de bolillas

correspondientes a un rodamiento de empuje axial, bajo la acción de una carga normal. En cada punto o área de contacto, se origina una distribución de presión (normal a la superficie) con un valor máximo, p_0 , de acuerdo con la teoría de contacto lineal elástica de Hertz. Los ensayos corrieron hasta desarrollarse un cráter o producirse un desprendimiento de recubrimiento, de dimensión semejante al ancho del camino de rodadura (CR), registrándose la cantidad de ciclos de carga transcurridos hasta entonces.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

En la tabla 1 se reportan para cada variante de material, la dureza medida por micro indentación, la rugosidad superficial, la profundidad de los tratamientos, el módulo elástico en superficie y la dureza medidos por nano indentación, el valor del cociente H/E, que según muestran otros trabajos se relaciona bien con la resistencia al desgaste [3] y el factor L_{10} que caracteriza la vida a la FCR.

Las probetas del grupo 1 (nitrurado) no presentaron falla después de 200x10⁶ ciclos de carga, en contraste con lo observado en los otros dos grupos. El grupo 2 (nitrurado y recubierto con TiN) sufrió el desprendimiento del recubrimiento a pocas horas de ensayo, los que fueron finalizados cuando la zona desprendida alcanzó el ancho del CR, y su duración media fue de 2,95x10⁶ ciclos. El grupo 3 (sólo recubierto con TiN) mostró deformación plástica a lo largo del CR, debido a la menor dureza de sustrato, y la formación de cráteres, con una duración media de 87,6 x10⁶ ciclos. A partir de los resultados, otras combinaciones de tratamiento pueden sugerirse, para ser comparadas con las probetas de G1 (sólo nitruradas) en ensayos de mayor carga que aceleren la falla. El uso de una nitruración iónica sin capa blanca, y un posterior recubrimiento de TiN, podrían mejorar la capacidad de carga del sustrato respecto de la observada en G3, y a su vez conservar una buena adherencia sustrato/recubrimiento, a diferencia de lo observado en G2.

Grupo	Micro indentation Vickers Carga = 0,49 N	Ra ± σ	Profundidad / espesor de tratamiento [µm]			Nano indentación desplazamiente	Vida ECR L		
Grupo	Dureza $\pm \sigma$ [GPa]	[µm]	Capa nitrurada	Capa blanca	Recub. de TiN	Mod. Elást. ±σ [GPa]	Dureza ±σ [GPa]	H/E	[ciclos]
GI	<i>8,2 ± 0,7</i>	0,179 ±0,036	325	5	-	161,7 ±17,9	7,7 ±1,2	0,048	>> G3
G2	7,6±0,5	0,169 ±0,027	325	5	0,7	271,0 ±27,5	26,0 ± 5,3	0,096	0,5 x10 ⁶
G3	5,1 ±0,5	0,163 ±0,008	-	-	0,7	263,3 ± 29,0	24,0 ± 5,5	0,091	25 x10 ⁶

*Tabla 1.*Características de cada variante de material y vida a la FCR (L^{10}) .

2. REFERENCIAS

1. Stewart S., Ahmed R. Rolling contact fatigue of surface coatings—a review. Wear 2002;253:1132–44. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00234-X.

2. Podgornik B, Vižintin J, Wänstrand O, Larsson M, Hogmark S, Ronkainen H, et al. Tribological properties of plasma nitrided and hard coated AISI 4140 steel. Wear 2001;249:254–9. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00564-6.

3. Huang X, Etsion I, Shao T. Effects of elastic modulus mismatch between coating and substrate on the friction and wear properties of TiN and TiAlN coating systems. Wear 2015;338–339:54–61. https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.05.016.



ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE ADI RECUBIERTA POR PVD

Juan P. Quintana ⁽¹⁾, Cristian H. Tealdi ⁽²⁾, Adriana B. Márquez ⁽¹⁾, Diego A. Colombo ^{(3)*}

⁽¹⁾Instituto de Física del Plasma (INFIP), Universidad de Buenos Aires, CONICET, Ciudad Universitaria, CABA, Argentina
 ⁽²⁾ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina
 ⁽³⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): diegocolombo@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La fundición esferoidal austemperada (ADI) es una variante de las fundiciones de hierro con grafito esferoidal (FE), la cual se obtiene mediante el tratamiento térmico de austemperado. Esta ha abierto caminos para la aplicación de las FE en nuevos y promisorios mercados, como en la producción de piezas de muy alta resistencia, debido a sus ventajosas características respecto a los aceros aleados, fundidos o forjados, como son su menor costo y peso, mayor flexibilidad en el diseño de piezas, buen comportamiento a la fatiga, y comparables resistencias a la tracción y al desgaste [1].

La microestructura de ADI está formada por una mezcla fina de ferrita acicular y austenita metaestable, de alto carbono. La austenita, queda retenida a temperatura ambiente debido a que el crecimiento de la ferrita bainítica incrementa el contenido de carbono de la austenita adyacente, disminuyendo su temperatura de inicio de la transformación martensítica (Ms) por debajo de la temperatura ambiente. La austenita retenida puede disminuir su energía, transformándose en una mezcla de ferrita y carburos, si se le da suficiente temperatura y tiempo, deteriorándose de este modo las propiedades mecánicas del material [2].

Por otra parte, es ampliamente sabido que el comportamiento de piezas sometidas a desgaste depende fuertemente de las características de la superficie, principalmente dureza, rugosidad, coeficiente de fricción y tensiones residuales, todas mejorables mediante tratamientos superficiales. Los tratamientos superficiales se refieren tanto a la modificación de las capas superficiales de un material, alterando su microestructura o composición química, como a la aplicación de un recubrimiento, generalmente de un material diferente al del material base (sustrato).

Los tratamientos de modificación superficial convencionales (cementado, nitrurado, carbonitrurado, temple superficial, etc.) y la aplicación de recubrimientos por deposición química en fase vapor (CVD) son algunos de los tratamientos superficiales más comúnmente utilizados. Estos tratamientos se realizan a temperaturas por encima de los 500°C y no son aplicables a piezas de ADI, debido a que a esos niveles de temperaturas se activan los mecanismos de descomposición de la austenita descriptos anteriormente incluso para cortos tiempos de exposición.

Por otro lado, los tratamientos termoquímicos asistidos por plasma permiten trabajar a temperaturas menores (350 a 560°C). Para este rango de temperaturas, las velocidades de difusión son muy bajas. Por lo tanto, se requieren tiempos de exposición elevados (mayores a las 10 horas) para obtener espesores de capa similares a los procesos convencionales, situación que también puede ocasionar la degradación de la estructura de ADI.



Un medio efectivo para mejorar las propiedades de superficie de piezas tratadas térmicamente consiste en la aplicación de recubrimientos duros en capas muy delgadas por deposición física en fase vapor (PVD). La baja temperatura del proceso PVD (250 a 500°C aproximadamente) y los relativamente cortos tiempos de exposición, respecto a otros tratamientos superficiales, propicia su empleo sobre piezas de ADI sin deteriorar su microestructura [3].

Los antecedentes bibliográficos referidos a la aplicación de recubrimientos duros por PVD sobre ADI son muy escasos y más aún los relacionados con el comportamiento tribológico de ADI recubierta. Existe un único estudio del año 2011 donde se analiza la resistencia a la erosión y a la abrasión de ADI de alta ductilidad (temperatura de austemperado de 360°C). En el mismo se encontró que sólo la realización de un niquelado electroquímico previo a la aplicación del recubrimiento PVD proporciona un mejor comportamiento frente al desgaste por erosión y una reducción del coeficiente de fricción respecto al ADI sin recubrir [4].

En este trabajo se resumen los resultados obtenidos por el grupo de trabajo respecto al estudio del comportamiento tribológico de ADI tratada superficialmente mediante la aplicación de recubrimientos duros por PVD. Se evaluó la influencia de las características de los recubrimientos (material, espesor de película, estructura monocapa o bicapa) y del proceso de deposición (equipos industriales y experimentales, técnica de deposición). Las técnicas PVD utilizadas fueron deposición convencional por arco catódico (CAD) usando flujo de nitrógeno constante o variable y deposición convencional por arco combinada con implantación iónica (PBII&D) usando flujo de nitrógeno constante.

El comportamiento tribológico se evaluó mediante la realización de ensayos de fatiga de contacto por rodadura (FCR) y de desgaste por deslizamiento. Los ensayos de FCR se efectuaron en una máquina tipo rodamiento plano, utilizando un rodamiento de empuje axial como contramuestra. Se utilizó una presión hertziana máxima (p_0) de 1400 MPa. El análisis de los datos de vida a la FCR se realizó utilizando la distribución de probabilidad Weibull. Los ensayos de desgaste por deslizamiento se realizaron sin lubricación, utilizando un tribómetro pin-on-disc (ASTM G99) y bolillas de acero para rodamientos como pin o contramuestra. Se determinó el coeficiente de fricción utilizando una carga normal de 50 g y la tasa de desgaste utilizando una carga normal de 1000 g.

Los resultados obtenidos hasta el momento indican que la resistencia a la FCR de recubrimientos monocapa se incrementa con la disminución del espesor de película, que la incorporación de una capa de adhesión intermedia no modifica sensiblemente el comportamiento de los recubrimientos, que los depositados en equipos industriales poseen un mejor comportamiento respecto a los depositados en equipos experimentales y que los depositados mediante PBII&D poseen mayor resistencia que los depositados mediante CAD.

Respecto al desgaste por deslizamiento no se observaron tendencias marcadas al analizar las distintas variables, sin embargo las tasas de desgaste de las muestras recubiertas siempre resultaron menores o iguales a las de ADI sin recubirr.

2. REFERENCIAS

1. Ductile Iron Group, Ductile Iron Data for Design Engineers, Section IV - Austempered Ductile Iron. Rio Tinto Iron & Titanium, Inc., Montreal, Quebec, Canadá, 1990.

2. Massone, J. M., Boeri, R. E., Sikora, J. A., Changes in the structure and properties of ADI on exposure to high temperature. International Journal of Cast Metals Research, 1996. 9: p. 79-92.

3. Colombo, D. A., Echeverría, M. D., Moncada, O. J., Massone, J. M., PVD TiN and CrN coated austempered ductile iron: analysis of processing parameters influence on coating characteristics and substrate microstructure. ISIJ International, 2012. 52(1): p. 121-126.

4. Hsu, C. H., Chen, K. L., Lu, K. C., Effects of low-temperature duplex coatings on the abrasive and erosive behavior of ADI. Thin Solid Films, 2011. 519(15): p. 4855-4859.



ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE RECUBRIMIENTOS TIPO DLC EN DIFERENTES CONDICIONES DE HUMEDAD RELATIVA

Francisco A. Delfin^{(1)*}, Sonia P. Brühl⁽¹⁾, Christian Forsich⁽²⁾, Daniel Heim⁽²⁾

⁽¹⁾ Grupo de Ingeniería de Superficies (GIS), Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Concepción del Uruguay. Concepción del Uruguay, Argentina.
⁽²⁾ Materials Technology Department, University of Applied Sciences Upper Austria, Campus Wels., Austria.

*Correo Electrónico (autor de contacto): delfinf@frcu.utn.edu.ar

1. RESUMEN

Los recubrimientos en base carbono tipo DLC son conocidos por sus excelentes propiedades tribológicas, un muy bajo coeficiente de fricción y una alta resistencia al desgaste. Dadas estas características, son ideales para recubrir elementos de máquina que trabajan bajo rodadura, rozamiento o deslizamiento, ya que se puede disminuir considerablemente el coeficiente de fricción, lo que conlleva una reducción del consumo energético y de emisión de gases, con sus respectivos beneficios económicos operativos y para cumplir con las cada vez más estrictas regulaciones ambientales. Su buena resistencia al desgaste permite extender la vida útil de las componentes, disminuyendo las paradas de mantenimiento. Pueden ser depositados mediante técnicas asistidas por plasma, de las cuales la más usual es PA-CVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition), que es amigable con el ambiente ya que no produce efluentes contaminantes y opera a temperaturas más bajas que la contraparte térmica tradicional. [1]

Sin embargo, estas películas DLC han mostrado problemas de adhesión cuando son depositadas sobre substratos blandos, como los aceros de media aleación normalmente utilizados en elementos de máquinas.

Cuando se agrega hidrógeno a la formulación (DLC tipo a-C:H), se reducen las tensiones internas y la dureza del recubrimiento. Esto permite que sean depositados con mayor espesor, lo que además incrementa la capacidad de carga de la película, mejorando notablemente la adhesión sobre el substrato. Por lo tanto, es importante determinar los parámetros de proceso adecuados para obtener un resultado óptimo. Además, se pueden dopar con diferentes materiales para alterar sus propiedades de acuerdo con las necesidades de cada aplicación. El silicio es uno de los dopantes más utilizados, ya que permite reducir las tensiones residuales, aumentar la dureza superficial y mejorar sus cualidades tribológicas. [2]

En todo tribosistema, las condiciones ambientales tienen una gran influencia en las interacciones entre sus componentes. La temperatura y la humedad son parámetros que alteran el comportamiento esperado de las piezas en rozamiento. Dentro de la gama de recubrimientos hidrogenados tipo DLC, aún no se ha llegado a comprender la influencia de estos dos parámetros en su comportamiento tribológico. [3]

En este trabajo se utilizaron muestras de acero de media aleación AISI 4140 recubiertas con DLC blando tipo a-C:H:Si en un reactor comercial PACVD, utilizando acetileno como precursor de carbono y hexametildisiloxano (HMDSO) para aportar silicio como dopante. Se realizaron deposiciones a diferentes

temperaturas y variando la potencia del plasma. Las propiedades mecánicas fueron medidas con nanoindentación. Las muestras se ensayaron en condiciones de desgaste por deslizamiento en un

tribómetro comercial tipo Pin-on-Disk con una bolilla de Al₂O₃ de 6 mm como contraparte, en tres diferentes condiciones de humedad: seco, ambiente y húmedo. Se utilizó una carga normal de 12 N, una distancia recorrida de 1000 m y una velocidad tangencial de 0,2 m/s. El coeficiente de fricción fue medido de forma continua y se analizó el desgaste en la bolilla mediante microscopio óptico y electrónico con EDS. El desgaste en la muestra fue determinado con microscopía confocal y se realizó análisis con microscopio óptico, SEM/EDS y espectroscopía Raman. Las muestras que contenían silicio presentaron una pérdida de volumen por desgaste de hasta 80

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

- -

veces superior a las muestras sin contenido de silicio. El coeficiente de fricción de estas últimas fue del orden de 0,05 en las condiciones más secas, mientras que las Si-DLC alcanzaron este valor en condiciones de alta humedad. Para las muestras sin silicio, el desgaste aumentó a medida que se incrementaba la humedad ambiental, mientras que, en las muestras dopadas con silicio, el comportamiento fue a la inversa.

Una mayor dureza del recubrimiento por el dopaje con Si, la afinidad química entre Al y Si, y la estabilidad de una capa superficial de óxido de silicio, pueden explicar los comportamientos que se han observado en el estudio de estos tribosistemas. [4]



Figura 1. Volumen desgastado en PoD con variación de humedad y silicio (Izquierda). Coeficiente de fricción en ensayos de ambiente seco (Derecha).

2. REFERENCIAS

1. Kasiorowski, T., Lin, J., Soares, P., Lepienski, C.M., Neitzke, C.A., de Souza, G.B., Torres, R.D. Microstructural and tribological characterization of DLC coatings deposited by plasma enhanced techniques on steel substrates. Surface and Coatings Technology, 2020: 389, p. 125615.

2. Forsich, C., Dipolt, C., Heim, D., Mueller, T., Gebeshuber, A., Holecek, R., and Lugmair, C. Potential of thick a-C:H:Si films as substitute for chromium plating. Surface & Coatings Technology, 2014: 241: p. 86-92.

3. Xu, P., Wang, Y., Cao, X., Nie, X., Yue, W., Zhang, G. The tribological properties of DLC/SiC and DLC/Si3N4 under different relative humidity: The transition from abrasive wear to tribo-chemical reaction. Ceramics International, 2021: 43(3): p. 3901-9310.

4. Singhal, S.C. Effect of Water Vapor on the Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride and Silicon Carbide. Journal of the American Ceramic Society, 1976: 59: p. 81-82.



COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE ACERO INOXIDABLE DUPLEX 2507 TRATADO CON LASER SHOCK PROCESSING

Josefina Andrea Dib^{*(1)}, Renata Strubbia⁽¹⁾, Silvina Hereñú⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Física Rosario (IFIR-CONICET), Bv. 27 de febrero 210 bis, (2000) Rosario, Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): dib@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

Los aceros inoxidables dúplex (DSS) poseen una microestructura bifásica de austenita y ferrita. Combinan alta resistencia mecánica con buena resistencia a la corrosión y son cada vez más utilizados en variadas industrias [1]. Algunas de sus aplicaciones incluyen contactos deslizantes donde se requiere una buena resistencia al desgaste. Para alcanzar estos requerimientos se están implementando innovadores tratamientos superficiales como el tratamiento por impactos laser o laser shock peening (LSP). Éste consiste en pulsos laser de alta intensidad y corta duración que impactan en la superficie del material. El material rápidamente alcanza temperaturas muy elevadas y se vaporiza. Posteriormente, el vapor se transforma en plasma por ionización de los átomos. La expansión del plasma genera una onda de presión que se propaga en el material.

Debido a la alta temperatura que el plasma alcanza en la superficie, también ocurre transferencia de calor que produce ablación y fusión de una capa de 1 a 100 μ m, dependiendo de la aleación. Aunque puede utilizarse un revestimiento absorbente sobre la superficie para protegerla de los efectos térmicos [2], las partes a tratar no siempre son accesibles para aplicar una capa ablativa o su uso en una configuración industrial es costoso.

Por lo tanto, se está investigando ampliamente el LSP sin recubrimiento protector (LSPwC) [3]. Los efectos térmicos del LSPwC en la superficie pueden provocar cambios microestructurales, óxidos y capas fundidas, aumentar la rugosidad e inducir tensiones residuales (TR) de tracción [4]. En las zonas cercanas a la superficie tanto el LSP como LSPwC generan TR de compresión y causan endurecimiento, posibilitando el aumento de la resistencia al desgaste [5,6]. Con el objetivo de mejorar el desempeño de los DSS en sistemas tribológicos es importante estudiar los fenómenos tribológicos que ocurren en contactos deslizantes cuando estos tratamientos son aplicados. Las curvas de coeficiente de fricción (COF) en función de la distancia deslizada permiten adquirir información valiosa para comprender dichos fenómenos.

El material estudiado en este trabajo es una placa laminada de DSS 2507, en condición de recepción (AR) y con tratamiento de LSPwC. La microestructura fue caracterizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y por difracción de rayos X (DRX). Se midió la rugosidad en la superficie, el perfil de microdureza Vickers a lo largo de la sección transversal del material y las tensiones residuales (TR) mediante el método de agujero ciego (hole drilling). Se realizaron ensayos tribológicos con configuración ball-on-disk (bola sobre disco) a temperatura ambiente, sin lubricante, a velocidad constante (0,035 m/s). Se utilizó una carga de 20 N, siendo la contraparte una bola de alúmina de 10 mm de diámetro. Los ensayos fueron finalizados luego de 100 y 1000 m deslizados y se obtuvieron las curvas de COF en función de la distancia deslizada. Cada uno fue repetido tres veces. El desgaste se obtuvo pesando las muestras antes y después del ensayo y se calculó el promedio de la pérdida de masa porcentual respecto a los pesos iniciales.

En el material AR la caracterización microestructural mediante TEM muestra una alta densidad de dislocaciones, asociada al proceso de laminación. Luego del LSPwC no se aprecian grandes cambios en la microestructura de dislocaciones respecto al material AR. Además, la rugosidad de



C

la muestra LSPwC (Ra= $3,5\pm0,2\,\mu$ m) es similar a la de AR (Ra= $3,3\pm0,1\,\mu$ m) y la microdureza no aumenta significativamente luego del tratamiento. La superficie del material LSPwC presenta óxidos de hierro, mientras que en la muestra AR no se evidencia presencia de éstos. Por último, se observa un importante aumento de las TR de compresión luego del LSPwC. La Fig. 1 muestra el comportamiento tribológico para DSS AR y LSPwC. En la Fig. 1.a) no se evidencian mayores diferencias entre las curvas de COF ni entre el desgaste para cada condición en las distancias de deslizamiento consideradas. Esto puede atribuirse a que el tratamiento LSPwC no produce cambios apreciables en la rugosidad, en la microdureza ni en la estructura de dislocaciones. Si bien se observaron TR de compresión en el material con LSPwC, no parecen ocasionar una mejora en el comportamiento tribológico. Este hecho podría explicarse por la relajación de las TR de compresión durante

el ensayo [7]. A través de un análisis más detallado al inicio de las curvas de COF (Figura 1b)), se encuentra que mientras en el material AR el COF es inicialmente inestable, en el material LSPwC durante los primeros 5 m deslizados el COF es bajo y estable. Blau [8] identificó ocho formas comunes de curvas del COF. La forma de curva del COF observada para AR es denominada por este autor como "Tipo a" y corresponde a contactos lubricados de forma no intencional en los que se rompe la película casi instantáneamente. En el material AR este comportamiento podría deberse a que la capa pasiva de óxido presente en los aceros inoxidables que actúa como lubricante. La curva del COF para LSPwC se identifica según Blau [8] como "Tipo e". Este comportamiento es observado cuando una película o recubrimiento lubricante es desgastada con posterior desprendimiento de debris que ocasionan una rápida transición en el COF. La capa de óxido inducida por el LSPwC actuaría como recubrimiento lubricante disminuyendo COF notablemente al inicio del ensayo. Puede concluirse que ni la capa de óxido ni las tensiones residuales de compresión inducidas por el LSPwC tienen una influencia apreciable en el comportamiento tribológico general del DSS en estudio.



Figura 1. a) Curvas COF hasta 100 y 1000 m b) Curvas de COF hasta 100 m

2. REFERENCIAS

1. Kahar, D.S. D, Duplex Stainless Steels-An overview, International Journal of Engineering Research and Application, 2017. 07: p. 27–36.

2. Schulze V., Modern Mechanical Surface Treatment: States, Stability, Effects, Wiley-Vch, 2006. 3. Karthik, D., Swaroop, S., Laser peening without coating—an advanced surface treatment: A review, Materials and Manufacturing Processes, 2016. 32(14): p. 1565-1572.

4. Gill A.S., Telang A., Vasudevan V.K., Characteristics of surface 562 layers formed on inconel 718 563 by laser shock peening with and without a protective coating, Journal of Materials Processing Technology, 2015. 225 (564): p. 463–472.

5. Gujba, A.K., Medraj M., Laser Peening Process and its Impact on Materials Properties in Comparison with Shot Peening and Ultrasonic Impact Peening, Materials (Basel), 2014. 7: p. 7925-7974.

6. Azhari A., Sulaiman S., Prasada Rao A.K., A Review on the Application of Peening Processes for Surface Treatment, IOP Conference Series: Materials Science Engineering, 2016. 114(1).

7. Poggie, R.A., Wert J.J., The influence of surface finish and strain hardening on near-surface residual stress and the friction and wear behavior of A2, D2 and CPM-10V tool steels, Wear, 1991. 209: p. 209-220

8. P.J. Blau, Friction Science and Technology: From Concepts to Applications, 2da. Edición, Taylor and Francis Group, 2009. 9. Liao L., Ferrite percentage prediction of duplex stainless steels as a function of cooling rates, Iowa State University, 2018.

COMPORTAMIENTO AL DESGASTE POR RODADURA DE UN ACERO INOXIDABLE AISI 440C RECUBIERTO CON TI/TIN MEDIANTE PBII&D

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

María P. González^{*}, Alejo D. Mandri, Ricardo C. Dommarco, Diego A. Colombo

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): paula.gonzalez@intema.gob.ar

1. RESUMEN

El enlatado es un método ampliamente utilizado para contener productos líquidos y/o sólidos. Un aspecto muy relevante es la realización del cierre o unión del cuerpo del envase con su tapa. Se trata de un proceso de conformado de metal que se obtiene curvando el borde de la tapa alrededor de una pestaña que posee el cuerpo del envase. Su objetivo es obtener una junta totalmente estanca para evitar el derrame y/o la alteración del producto.

Los componentes que realizan la operación de conformado del metal se denominan moletas o rulinas. Durante la operación de cierre, las moletas ruedan sobre el contorno a sellar bajo la acción de una fuerza externa. El contacto rodante produce la aplicación de cargas variables en el tiempo sobre las moletas y, por lo tanto, desgaste por fatiga. Además, el curvado del borde de la tapa en la zona de trabajo de las moletas puede producir desgaste por deslizamiento o por abrasión.

Tradicionalmente, las moletas se fabrican empleando aceros inoxidables especiales, para el envasado de productos alimenticios, o aceros para herramientas, para el envasado de productos no alimenticios. Ambos materiales se utilizan en estado templado y revenido. Este último se realiza a baja temperatura (~200 °C) para que las moletas conserven una alta dureza y resistencia al desgaste.

Por otro lado, es sabido que el comportamiento de piezas sometidas a desgaste depende fuertemente de las características de su superficie, principalmente dureza y tensiones residuales, ambas mejorables mediante tratamientos superficiales [1, 2]. Sin embargo, cualquier tratamiento que implique la exposición de las moletas a una temperatura mayor a la de revenido puede producir cambios microestructurales con la consecuente degradación de sus propiedades mecánicas [3].

La aplicación de recubrimientos duros mediante deposición por arco catódico es un medio efectivo para mejorar las propiedades de superficie de piezas tratadas térmicamente. En general, para lograr una buena adherencia del recubrimiento se mantiene la pieza a recubrir (sustrato) a temperaturas del orden de 400 °C.

Sin embargo, el uso de un proceso combinado de deposición por arco e implantación iónica (PBII&D) permite trabajar a temperatura ambiente sin sacrificar adherencia [4].

El proceso PBII&D se logra polarizando negativamente el sustrato con una tensión pulsada de decenas de kV. Durante el ciclo de polarización, cuando la alta tensión no es aplicada, las especies de relativamente baja energía se adhieren a la superficie dando lugar a la formación de un recubrimiento, mientras que al aplicar la tensión negativa los iones son implantados. La implantación forma una interfaz donde sustrato y recubrimiento se entremezclan, dando lugar a una mejor adherencia.

El presente trabajo contempla el estudio de las propiedades de superficie y el comportamiento a la fatiga de contacto por rodadura (FCR) de un acero inoxidable AISI 440C recubierto con una película bicapa de Ti/TiN mediante PBII&D, para evaluar su aplicabilidad a la producción de moletas de cierre de latas.



Como material de partida se utilizaron barras macizas cilíndricas. Las barras se fraccionaron y se mecanizaron por torneado para obtener probetas de 60 mm de diámetro y 8 mm de espesor, con agujero central roscado. Las probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico de temple y revenido. El ciclo térmico de temple consistió en un calentamiento a una temperatura de 1000 °C durante 180 min y posterior enfriamiento en aceite. El revenido consistió en un calentamiento a 200 °C durante 60 min con un posterior enfriamiento al aire. Se obtuvo una microestructura formada por martensita y carburos dispersos, con una dureza cercana a los 60 HRC.

Los recubrimientos se aplicaron a temperatura ambiente en un equipo experimental de descarga de arco continuo. La corriente de descarga se fijó en 100 A. Los sustratos fueron polarizados con pulsos de alta tensión (-6 kV, 200 Hz, 50 μ s ancho de pulso). Para depositar Ti puro, se realizó una descarga en vacío (sin inyectar gas reactivo) a una presión de 1x10⁻⁵ mbar. Para depositar TiN se inyectó un flujo de nitrógeno de aproximadamente 20 sccm para mantener una presión de 4x10⁻⁴ mbar. Los tiempos de deposición se ajustaron para obtener espesores de 0,3 y 0,7 μ m para las capas de Ti y TiN, respectivamente.

La caracterización de los recubrimientos incluyó la determinación del espesor de película mediante abrasión esférica (calotest), de las fases presentes mediante difracción de rayos X, de dureza superficial mediante ensayos de indentación instrumentada, de la rugosidad superficial mediante perfilometría de contacto y de la adhesión mediante indentación Rockwell-C (VDI 3891).

Los ensayos de FCR se efectuaron en una máquina tipo rodamiento plano. Se utilizó una presión hertziana máxima de 3,7 GPa. El análisis de los datos de vida a la FCR se realizó utilizando la distribución de probabilidad Weibull de dos parámetros. Se determinaron los intervalos de confianza del 90% para cada conjunto de probetas a partir de funciones pivotantes mediante simulación de Monte Carlo. El camino de rodadura de las muestras ensayadas fue examinado mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía.

Los resultados indicaron que el recubrimiento de TiN creció con una estructura cúbica tipo NaCl. La aplicación del recubrimiento produjo aumentos de la dureza y rugosidad superficial de las probetas. La adherencia del recubrimiento a los sustratos de AISI 440C resultó de muy buena calidad, de acuerdo con la técnica de indentación Rockwell-C. Los ensayos de FCR sobre las probetas sin recubrir generaron spalls de fatiga típicos, mientras que en las probetas recubiertas produjeron la delaminación parcial del recubrimiento sin generar spalls en los sustratos. Tomando como criterio de falla la delaminación parcial del recubrimiento en las probetas recubiertas, su vida a la FCR resultó superior a la de las probetas sin recubrir.

2. REFERENCIAS

^{1.} Colombo, D.A., Echeverría, M.D., Laino, S., Dommarco, R.C., Massone, J.M., Sliding Wear Behavior of PVD CrN and TiN Coated Austempered Ductile Iron. ISIJ International, 2014. 54: p. 2860-2867.

^{2.} Colombo, D.A., Mandri, A.D., Echeverría, M.D., Massone, J.M., Dommarco, R.C., Mechanical and tribological behavior of Ti/TiN and TiAl/TiAlN coated austempered ductile iron. Thin Solid Films, 2018. 647: p. 19-25.

^{3.} Colombo, D.A., Echeverría, M.D., Moncada, O.J., Massone, J.M., PVD TiN and CrN coated austempered ductile iron: analysis of processing parameters influence on coating characteristics and substrate microstructure. ISIJ International, 2012. 52: p. 121-126.

^{4.} Quintana, J.P., Massone, J.M., Márquez, A.B., Colombo, D.A., Rolling contact fatigue behavior of TiN based coatings deposited on ADI by cathodic arc deposition and plasma based ion implantation and deposition. Thin Solid Films, 2019. 671: p. 95-102.



DESGASTE POR DESLIZAMIENTO DE FUNDICION NODULAR AUSTEMPERADA CON CARBUROS (CADI): INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE SOLIDIFICACION Y EL TRATAMIENTO TÉRMICO

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Diego Iván Pedro ⁽¹⁾, Ricardo C. Dommarco ^{(2)*}

⁽¹⁾ Ahora en Dept. of Mechanical and Aerospace Engineering, Univ. of Florida, Gainesville, FL 32611, USA ⁽²⁾Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Univ. Nac. de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico: dommarco@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La fundición nodular austemperada (ADI) posee una combinación única de costo, fabricabilidad y propiedades mecánicas, gracias a la posibilidad de controlar su microestructura. Cuando se trata de resistir el desgaste pueden encontrarse distintas soluciones que dependen del mecanismo involucrado, la abrasión de baja presión o de alta presión [1], el deslizamiento [2] o incluso la fatiga de contacto [3]. Por ejemplo, el CADI es una variante de ADI reforzada con carburos, originalmente diseñada para mejorar la resistencia al desgaste por abrasión [4], aunque hoy en día se vislumbran aplicaciones en las que operan otros mecanismos de desgaste, como por ejemplo la fatiga de contacto [5].

En este caso se plantea que las características de los carburos deberían reducir la fricción y el desgaste por adhesión, gracias a la menor afinidad física con los materiales contra los que desliza, típicamente aceros. En este trabajo se estudió el comportamiento frente al desgaste por deslizamiento y sin lubricación de tres variantes de CADI, Tabla 1, contra un acero SAE 52100 y utilizando también una variante de ADI como referencia. Las muestras de CADI fueron coladas en un molde con un enfriador en el extremo, para proporcionar un abanico de velocidades de solidificación, y luego el material fue austemperado a dos temperaturas (Ta=280 y 360 °C), durante ta=300 min. La caracterización micro-estructural se realizó mediante microscopía óptica y difracción de rayos X.

Identif.	Fe	С	Si	Mn	S	Р	Mg	Ni	Мо	Cu	Cr	CE
1CADI	Bal.	3.5	3.72	0.51	0.021	0.052	0.034	0.21	0.27	1.00	1.46	4.6
2CADI	Bal.	3.95	3.84	0.55	0.024	0.045	0.049	0.27	0.32	0.66	2.23	5.0
3CADI	Bal.	3.1	2.66	0.67	0.022	0.023	0.043	0.04	0.17	0.57	1.56	3.9
ADI	Bal.	3.32	2.36	0.31	0.012	0.016	0.033	-	-	0.62	-	4.1

Tabla 1: Identificación y composición química del material estudiado (wt %). CE: Carbono Equivalente

Los ensayos de deslizamiento se realizaron en un equipo con movimiento alternativo, Fig.1, que posee un actuador neumático de lazo cerrado que empuja el pin o contra-muestra (esfera de acero SAE 52100 de 25 mm y 700 HV de dureza) contra las probetas de CADI de forma prismática (30 x 100 x 10) mm. La carga de ensayo fue de 150 N, y la fuerza de fricción se midió con una celda de carga de 6 ejes. La duración de los ensayos fue de 600 ciclos a 50.8 mm/s y una carrera de 25.4 mm.

La tasa de desgaste se evaluó a través del volumen de material perdido por desgaste, definido como el volumen atrapado entre la topografía real de la huella de desgaste y una línea teórica que representa la superficie inicial. Se realizaron tres ensayos por variante de material, reportando el valor promedio y la desviación estándar.

La variación del contenido de grafito (%v Gr) de carburo (%v Carb) y de dureza se observa en la Fig.2.



Mientras tanto, la matriz resultó del tipo ausferrítica, aunque en este caso y debido al contenido de aleación, la dureza del austemperado a Ta=360 °C resultó mayor que para Ta=280 °C. Esta situación anómala se debe a la combinación de composición (Tabla 1) y velocidad de solidificación, que produce una distribución de elementos de aleación que retarda la nucleación y crecimiento de ferrita en el austemperado, por lo tanto, la austenita circundante y menos aleada transforma en martensita en el enfriamiento.



La **Fig. 2 a)** muestra la tasa de desgaste de la contramuestra (CSWR), donde se observa que solo sufre desgaste cuando el material evaluado posee una dureza mayor.

Por su parte, la **Fig.2 b)** muestra la tasa de desgate del ADI y del CADI (WR) en función de su dureza. Es claro que el refuerzo con carburos y la alta dureza del CADI hace dismi-nuir WR al menos un orden de magnitud. En las presentes condiciones experimentales el desgaste resultó muy dependiente de la dureza del material.

Fig. 1. a) Contenido de grafito (%v Gr) y de carburo (%v Carb), b) Variación de dureza (HV)

Fig. 2. Tasa de desgaste (WR) vs. dureza (HV) para, a) contra muestra (CSWR), b) muestras (WR)

Conclusiones: El diseño del molde combinado con las diferentes composiciones químicas dio como resultado microestructuras con cantidades variables de carburo, nódulos de distinto tamaño y conteo nodular, con su consecuente distribución de dureza en función de la distancia al enfriador. Se observaron distintas respuestas frente al desgaste por deslizamiento, aunque todas las variables de CADI mostraron una tasa de desgaste un orden de magnitud menor a la del ADI utilizado como referencia. La tasa de desgaste del CADI (para dureza entre 550-700 HV) no depende fuertemente de la dureza, pero para valores >700 HV la tasa de desgaste de CADI disminuye y comienza a hacerse notorio el desgaste de la contra muestra de acero SAE 52100 y 700 HV de dureza Por lo tanto, no solo es posible reforzar la microestructura del ADI frente al desgaste por deslizamiento mediante la incorporación de carburos, sino que también es posible controlar el desgaste relativo entre las piezas en contacto, a través de la selección de durezas relativas.

2. REFERENCIAS

1. Dommarco R., Galarreta I., Ortiz H., David P., Maglieri G.; The Use of Ductile Iron for Wheel Loader Bucket Tips" Wear, 249 (2001), pp. 100-107. http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00531-2

2. Magalhães, L, Seabra J.. Wear and scuffing of austempered ductile iron gears. Wear 215 (1998) 237-246. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00232-9

3. Dommarco R., Jaureguiberry A., Sikora J., Rolling Contact Fatigue Resistance of Ductile Iron with Different Nodule Counts and Matrix Microstructures. Wear 261 (2006) 172-179. http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2005.09.015

4. S. Laino, J. A. Sikora, R. C. Dommarco, Development of wear resistant carbidic austempered ductile iron (CADI), Wear 265 (1 2) (2008) 1–7. http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2007.08.013

5. D. Pedro, R. Dommarco, Rolling contact fatigue resistance of carbidic austempered ductile iron (CADI), Wear 418-419 (2019) 94–101. http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2018.11.005



MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Diego Iván Pedro⁽¹⁾, Ricardo C. Dommarco^{(2)*}

⁽¹⁾Ahora en Dept. of Mechanical and Aerospace Engineering, Univ. of Florida, Gainesville, FL 32611, USA ⁽²⁾Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Univ. Nac. de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico: dommarco@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La fundición nodular austemperada (ADI) posee una combinación única de costo, fabricabilidad y propiedades mecánicas, que le hizo ganar una importante franja de mercado para la fabricación de piezas en diferentes industrias. En los últimos años y en particular en la última década, el desarrollo de este material incluye el trabajo en una variante reforzada con carburos denominada CADI, pensada para aplicaciones que requieren alta resistencia al desgaste, en particular frente a la abrasión. No obstante, las características micro-estructurales del CADI hacen pensar que podría también responder satisfactoriamente cuando el desgaste se presenta bajo el mecanismo de adhesión, en el deslizamiento sin lubricación.

En este trabajo se estudió el proceso de daño en el desgaste por deslizamiento sin lubricación de tres variantes de CADI, Tabla 1, contra un acero SAE 52100 y utilizando también una variante de ADI como referencia. Las muestras de CADI fueron coladas en un molde con un enfriador en el extremo (chill), para proporcionar un abanico de velocidades de solidificación, y luego el material fue austemperado a dos temperaturas (Ta=280 °C y 360 °C), durante ta=300 min. El material fue evaluado a dos distancias desde el enfriador, a Dtc=0 mm o posición A y a Dtc= 38 mm o posición Z. Por lo tanto, la muestra 2CADI280Z, hace referencia a una muestra de la aleación 2CADI, austemperada a Ta=280, tomada a 38 mm del chill. La caracterización microestructural se realizó mediante microscopía óptica y difracción de rayos X.

Identif.	Fe	C	Si	Mn	S	Р	Mg	Ni	Mo	Cu	Cr	CE	
1CADI	Bal.	3.5	3.72	0.51	0.021	0.052	0.034	0.21	0.27	1.00	1.46	4.6	
2CADI	Bal.	3.95	3.84	0.55	0.024	0.045	0.049	0.27	0.32	0.66	2.23	5.0	1
3CADI	Bal.	3.1	2.66	0.67	0.022	0.023	0.043	0.04	0.17	0.57	1.56	3.9	1
ADI	Bal.	3.32	2.36	0.31	0.012	0.016	0.033		-	0.62	-	4.1	1

Tabla 1: Identificación y composición química del material estudiado (wt %). CE: Carbono Equivalente

Los ensayos de deslizamiento se realizaron en un equipo con movimiento alternativo, que posee un actuador neumático de lazo cerrado que empuja el pin o contra-muestra (esfera de acero SAE 52100 de 25 mm y 700 HV de dureza) contra las probetas de CADI de forma prismática (30 x 100 x 10) mm. La carga de ensayo fue de 150 N, y la fuerza de fricción se midió con una celda de carga de 6 ejes. La duración de los ensayos fue de 600 ciclos a 50.8 mm/s y una carrera máxima de 25.4 mm. Además, los ensayos fueron divididos en 4 etapas acortando la carreta del pin un 25 % después de 30, 60 y 210 ciclos. Por lo tanto, la huella de desgaste posee cuatro regiones bien definidas, Figura 1, la S1 de 25,4 mm de largo y 30 ciclos, la S2 de 19,1 mm y 90 ciclos, la S3 de 12,7 mm y 300 ciclos y la S4 de 6,35 mm y 600 ciclos, acumulando partículas de desgaste en el extremo de cada región.

La tasa de desgaste se evaluó a través del volumen de material perdido por desgaste, definido como el volumen atrapado entre la topografía real de la huella de desgaste (obtenida del promedio



de 12 perfiles de la huella en cada región) y una línea teórica que representa la superficie inicial. Se realizaron tres ensayos por variante de material, reportando el valor promedio y la desviación estándar.

Además, las huellas y las partículas de desgaste fueron analizadas mediante SEM y EDS.

Entre las principales resultados se observa que, a diferencia de los observado en el ADI, las muestras tratadas a Ta=360 °C poseen mayor dureza que las obtenidas a Ta=280 °C, debido a los elementos de aleación utilizados y la microsegregación. Esto resultó en mayor resistencia al desgaste de las muestras austemperadas a Ta=360 °C.



Figura 1. Regiones de la huella de desgaste, dimensiones, ciclos totales y partículas acumuladas.

El uso de un enfriador (chill) fue muy efectivo para aumentar el conteo nodular y, de esta manera, reducir. WR_iLos ensayos muestran que las variantes de CADI tratadas a Ta=360 °C poseen los menores valores sin embargo, es de esperar que a la vez posean menor tenacidad, debido a la presencia de martensita.

Por lo tanto, aún con menor Resistencia al desgaste, el tratamiento a Ta=280 °C puede ser preferido debido a su mayor tenacidad al impacto, gracias a la presencia de una microestructura ausferrítica.

Conclusiones: La tasa de desgaste disminuye con la dureza en todas las muestras de CADI tratadas a Ta=360 °C en todas las etapas, mientras que las muestras tratadas Ta=280 °C el desgaste disminuye primero con la dureza (en las etapas SI y SII) y luego aumenta (etapas SIII y SIV), donde la velocidad de enfriamiento parece tener mayor influencia en el conteo y tamaño de nódulo. La tasa de desgaste del CADI resultó un orden de magnitud menor que la del ADI en todas las etapas. Se observó deformación plástica en SI y SII, la cual finalmente produce la aparición de fisuras en la matriz. Luego, el desgaste progresa en SIII y SIV y la presión de contacto disminuye, haciendo que el mecanismo de

desgaste cambie a uno del tipo oxidativo, con abrasión fina y partículas de desgaste más pequeñas. El refuerzo es más efectivo cuando los carburos están alineados con el deslizamiento. En este caso se observó menor número de fisuras y desprendimiento de partículas.

2. REFERENCIAS

1. Dommarco R., Galarreta I., Ortiz H., David P., Maglieri G.; The Use of Ductile Iron for Wheel Loader Bucket Tips" Wear, 249 (2001), pp. 100-107. http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00531-2

2. Magalhães, L, Seabra J.. Wear and scuffing of austempered ductile iron gears. Wear 215 (1998) 237-246. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00232-9

4. S. Laino, J. A. Sikora, R. C. Dommarco, Development of wear resistant carbidic austempered ductile iron (CADI), Wear 265 (1 2) (2008) 1–7. http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2007.08.013

5. D. Pedro, R. Dommarco, Rolling contact fatigue resistance of carbidic austempered ductile iron (CADI), Wear 418-419 (2019) 94–101. http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2018.11.005

^{3.} Dommarco R., Jaureguiberry A., Sikora J., Rolling Contact Fatigue Resistance of Ductile Iron with Different Nodule Counts and Matrix Microstructures. Wear 261 (2006) 172-179. http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2005.09.015



C

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Rodrigo Allende-Seco^{(1)*}, Artigas Alfredo^{(1,2)*}, Benjamín Becerra⁽¹⁾, Anmerie Silva⁽¹⁾, Cristian Wolf⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Ingeniería Metalúrgica (DIMET), Universidad de Santiago de Chile (USACH), Santiago, Chile. ⁽²⁾Laboratorio SIMET-USACH Santiago, Chile.

*Correo Electrónico (autor de contacto): rodrigo.allende@usach.cl

1. RESUMEN

El presente trabajo, trata sobre el estudio de aceros fundidos de alto contenido de manganeso (Mn >20%) y baja energía de falla de apilamiento (10 mJ/m2 < EFA < 35 mJ/m2). Las aleaciones de estudio fueron Fe22Mn0,2C, Fe22Mn0,5C y Fe22Mn0,8C (Bajo C, Medio C y Alto C) y fueron sometidas a deformación en frío mediante laminación y luego evaluadas en cuanto a su resistencia a la abrasión mediante un equipo de desgaste, bajo ASTM G65. Las composiciones se definieron mediante el diseño de aleaciones según métodos termodinámicos que relacionan la composición y EFA en el sistema FeMnC[1], calculando los contenidos de C para el sistema Fe22Mn que presentan EFA de 10, 20 y 30 mJ/m2 respectivamente. El propósito fue evaluar y relacionar los cambios microestructurales (producto de la deformación en frío), con durezas y resistencia a la abrasión.

Para la definición de las condiciones bajo las que se evaluarían las aleaciones de interés (porcentajes de deformación en frío) se realizó una caracterización de un revestimiento de chancador de cono secundario, denominado convaca, proporcionada por un fabricante nacional tras su uso en faena. Se estudió su microestructura, resistencia a la abrasión y durezas.

El trabajo se dividió en tres fases. La primera fase, se centró en la definición de las variables bajo las que se evaluarían las aleaciones, para ello se caracterizó una cóncava de chancadora de cono, determinando la tasa de deformación en frío (laminación) equivalente a la deformación en uso que proveía de la dureza y resistencia al desgaste abrasivo. En la segunda fase, estas condiciones se replicaron para las aleaciones de interés. Tras ello fueron evaluadas mediante microscopía (óptica y electrónica), difracción de rayos X y desgaste ASTM G65. Finalmente, en la tercera etapa, se profundizó el estudio de los modelos termodinámicos incluyendo la influencia de las concentraciones de Cr, Ni, Cu, Si y Al al sistema FeMnC, para proponer en función de los bajo similares condiciones.

El término del trabajo se ha podido dar cuenta de los siguientes aspectos:

a. Se ha logrado implementar un experimento para evaluar aceros austeníticos al Mn mediante el uso de laminación en frío y mediciones de desgaste abrasivo. Se ha requerido 0,636 J mm⁻³ para endurecer un acero Hadfield comercial mediante laminación a niveles comparables con su endurecimiento en uso como revestimiento de chancador[2].

b. Durante la solidificación de los lingotes se han desarrollado tamaños de granos cuyo tamaño excede el milímetro con segregaciones dendríticas. Los tamaños de grano son mayores a los de piezas de ingeniería disponibles en el mercado nacional.

c. Se ha confirmado la relación entre endurecimiento por deformación y EFA para aceros fundidos Fe22Mn con contenidos de C entre 0,2 y 0,78 % en peso[3].

d. Mediante análisis químico usando EDS-SEM se pudo observar segregación dendrítica en las muestras fabricadas, incluso tras el tratamiento térmico de solubilización y se ha observado martensita épsilon en los centros de las dendritas y austenita en los espacios interdendríticos de la

muestra con menor EFA (consistente con cálculos de EFA mediante modelos termodinámicos)[4].

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

e. Se ha evaluado, pero no de manera precisa una relación entre dureza y resistencia al desgaste en este tipo de materiales, pues al presentar segregación distintas regiones de la misma muestra se endurecieron de manera dispar lo que trajo como consecuencia un aumento en la pérdida de masa tras el ensayo de abrasión a las esperadas y descritas en la literatura[4].

f. Se hace necesario explorar el efecto de técnicas de estado pastoso y/o afinamiento de grano que apunten a la redistribución de soluto y disminución del tamaño de la estructura si el objetivo es buscar mejorar el desempeño (durabilidad de revestimientos) de aceros para revestimientos de chancadores[4].

g. La incorporación de elementos aleantes para disminuir la EFA en este tipo de aleaciones se podría realizar mediante disminución del contenido de C e incrementos de los contenidos de Cr (hasta un 3,5 %), de Si (hasta un 1,5 %) y Ni (hasta un 4 %) que aún deben ser evaluados también desde el punto de vista económico[5,6].



Figura 1. a. Relación EFA vs endurecimiento por indentación y dureza. b. Variación de la EFA de un Hadfield comercial ASTM A128 Gr. A con la incorporación de elementos aleantes.

2. REFERENCIAS

1. Allain, S., Chateau, J. P., Bouaziz, O., Migot, S. y Guelton, N. (2004). Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe–Mn–C alloys. Materials Science and Engineering: A, 387, 158-162

2. Allende-Seco, R., Artigas, A., Bruna, H., Carvajal, L., Monsalve, A., & Sklate-Boja, M. F. (2021). Hardening by Transformation and Cold Working in a Hadfield Steel Cone Crusher Liner. Metals, 11(6), 961.

3. Allende, R., Artigas, A., Monsalve A., Carvajal, L. (2019). Determinación del índice de endurecimiento por deformación en aceros fundidos de alto manganeso. 19° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM. 3-7 de noviembre de 2019. Valdivia, Chile.

4. R. Allende (2021). Influencia de la Energía de Falla de apilamiento sobre el endurecimiento por deformación y la resistencia a la abrasión en aceros fundidos Fe22MnxC. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Chile.

5. Carrión, J. y Dall'Orso, F. (2020). Diseño de composición química de aceros austeníticos al Mn mediante modelos termodinámicos para cálculos de energía de falla de apilamiento. Tesis de pregrado, Universidad de Santiago de Chile.

6. Kolokoltsevi, V. M., Vdovin, K. N., Gorlenkol, D. A., & Gulin, A. E. (2016). Calculation (of stacking fault energy and its influence on abrasive vvear resistance of hadfield cast steel cooled at different rates. Cis iron and Steel Review, 11, 35-40.



(

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

(

Sergio Soria^{(1,2,3)*}, Hugo Soul^(1,2,3), Marcos Bergant^(1,2), Nicólas Scarano⁽⁴⁾, Tomás Trebino⁽⁴⁾, Alejandro Yawny^(1,2,3)

¹ Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, S. C. de Bariloche, Argentina.

² División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, S. C. de Bariloche,

Argentina.

3 CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas). 4 KINETICAL S.R.L., Berazetegui, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): sergiorsoria@gmail.com

1. RESUMEN

Las técnicas de impresión 3D o manufactura aditiva (MA) se han incorporado fuertemente a la industria biomédica. La MA consiste en la adición consecutiva de capas de material hasta formar la pieza final. Este tipo de tecnología se ha extendido debido a que permite la fabricación de piezas de geometría compleja obteniéndose una reducción en los tiempos de producción y el material empleado. En el caso de prótesis e implantes médicos se pueden producir piezas personalizadas adaptadas para cada paciente y situación médica. Entre los materiales usados para piezas obtenidas por MA de uso biomédico, el mayormente empleado es la aleación Ti-6Al-4V.

El movimiento y las acciones normales del cuerpo humano producen sobre los implantes cargas cíclicas que se traducen en micro desplazamientos entre las distintas piezas en contacto del implante, lo que puede generar la aparición de daño por fretting. El fretting es un proceso de daño que se presenta entre piezas en contacto que experimentan un movimiento relativo de muy pequeña amplitud, cuyo valor típicamente se encuentra entre 1µm y 300 µm. Este es un mecanismo complejo que puede llevar a la falla de los materiales del contacto por remoción de material, procesos corrosivos o la iniciación temprana de fisuras. El estudio del daño por fretting en materiales obtenidos por MA se encuentra en un estado incipiente de desarrollo. En un trabajo reciente se comparan el daño por fretting en Inconel 625 producido por MA y de manera convencional, observándose que el material MA presenta un menor desgaste [1]. Por otro lado, en Ti-6Al-4V obtenido por pulvimetalurgia se observó que la superficie porosa del material actúa como un sumidero de las tribopartículas producidas, reduciéndose así el daño por fretting corrosión [2]. La rugosidad de la superficie de los materiales metálicos obtenidos por MA sin ningún procesamiento posterior (superficie as-built) es en general alta, incluyendo partículas del polvo metálico parcialmente fundidas. Los estudios mencionados sugieren que las superficies asociadas a procesos de MA podrían presentar el mismo efecto que una superficie porosa en lo que se refiere al daño por fretting y está posibilidad en la reducción del daño por fretting en materiales de MA constituye la motivación del presente trabajo.

Se realizaron ensayos de desgaste por fretting en muestras de Ti-6Al-4V Gr. 23 (uso biomédico) obtenidas por la técnica de MA denominada EBM (electron beam melting) y en una barra laminada comercial obtenida por manufactura convencional. Se estudiaron pares homogéneos (mismo material en ambas superficies de contacto) usando una configuración de contacto de cilindros cruzados a 90° siguiendo lo recomendado en la norma de desgaste por fretting ASTM G204 [3]. Los ensayos fueron realizados en aire a temperatura ambiente hasta alcanzar los 106 ciclos. En el caso del material fabricado por EBM, se consideraron las condiciones de superficie as-built y luego de un proceso de maquinado realizado para reducir la rugosidad superficial. Un esquema del dispositivo de ensayos se muestra en la Fig. 1(a), donde la carga de contacto P es

aplicada mediante un anillo de carga mientras una amplitud de desplazamiento δ es impuesta sobre la muestra móvil a través del movimiento de un pistón de accionamiento servo-hidráulico. Con este dispositivo de ensayos, se pueden realizar dos ensayos al mismo tiempo, constando el par de un cilindro o muestra móvil (montada sobre el pistón) y dos muestras fijas (I y II) montadas

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

par de un cilindro o muestra móvil (montada sobre el pistón) y dos muestras fijas (1 y 11) montadas sobre un par de brazos que se hallan conectados a la celda de carga que registra la fuerza de fricción.

En todos los casos el par de contacto experimento una condición de deslizamiento total o grossslip. La evolución de la energía friccional disipada por ciclo (E_d) lo largo del ensayo se presenta en la Fig. 1(b) para las tres condiciones estudiadas (material EBM as-built, EBM maquinado y de manufactura convencional).

Se puede observar que la energía disipada en el material convencional, si bien es similar a la correspondiente al material EBM maquinado hasta 103 ciclos, presenta valores inferiores al correspondiente al material EBM en ambas condiciones. Sin embargo, como se muestra en la Fig.1(c), al comparar la profundidad de la huella (scar) originada por fretting en ambas piezas fijas (muestras I y II), se observó una disminución de la profundidad promedio en el caso de las muestras EBM con superficie maquinada respecto a las de manufactura convencional. Estos resultados indicarían que las piezas de Ti-6Al-4V obtenidas por EBM presentan una mayor resistencia al daño por fretting en comparación con muestras del mismo material obtenidas por métodos de fabricación convencional.



Figura 1. (a) Esquema del dispositivo de ensayos empleado, (b) comparación de la energía friccional disipada Ed durante los diferentes ensayos y (c) perfiles de profundidad máximos en la zonas de desgaste de las muestras fijas I y II en Ti-6Al-4V EBM maquinado y Ti-6Al-4V de manufactura convencional.

2. REFERENCIAS

1. Gao, Y., & Zhou, M. Superior mechanical behavior and fretting wear resistance of 3D-printed Inconel 625 superalloy. Applied Sciences, 2018. 8: p. 2439, 2018.

2. Costa, A. I., Viana, F., Toptan, F., & Geringer, J. Highly porous Ti as a bone substitute: Triboelectrochemical characterization of highly porous Ti against Ti alloy under fretting-corrosion conditions. Corrosion Science, 2021. 190: 109696.

3. ASTM Standard G204-10, Standard Test Method for Damage to Contacting Solid Surfaces under Fretting Conditions. ASTM International, 2010.



DAÑO POR FRETTING EN LOS MATERIALES USADOS EN LOS TUBOS DEL GENERADOR DE VAPOR DE REACTORES DE POTENCIA EN ARGENTINA

Sergio Soria^{(1,2,3)*}, Marcos Bergant^(1,2), Alejandro Yawny^(1,2,3)

¹ Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, S. C. de Bariloche, Argentina. ² División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, S. C. de Bariloche, Argentina.

³CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas)

*Correo Electrónico (autor de contacto): sergiorsoria@gmail.com

1. RESUMEN

La Argentina cuenta actualmente con tres centrales nucleares en operación, utilizadas para la producción de energía eléctrica. Además, se encuentra en desarrollo y construcción la primera central nuclear integrada del país, el reactor CAREM-25. Las centrales de potencia en operación son las Centrales Nucleares Atucha I, Atucha II y Embalse, que son del tipo de agua pesada presurizada o PHWR (Pressurized Heavy Water Reactor). En estas centrales el generador de vapor (GV) es un componente fundamental. El GV es un intercambiador de calor donde el calor producido por el núcleo del reactor es transferido desde un fluido que circula por el núcleo (circuito primario) a otro fluido que es el que impulsa la turbina conectada al generador eléctrico (circuito secundario). En este caso el núcleo del reactor y el GV se hallan separados en distintos recipientes de presión. En el caso del reactor CAREM-25, el GV se encuentra dentro del mismo recipiente a presión del reactor (concepto de reactor integrado). En todos los casos antes mencionados, para aumentar la eficiencia de transferencia térmica, los GVs están formados por numerosos tubos denominados tubos de generadores de vapor o TGVs que se encuentran formando una serie de manojos posicionados por distintos elementos separadores.

Los TGVs están sometidos a vibraciones inducidas por el flujo de agua. Estas vibraciones generan un movimiento relativo entre los TGVs y los soportes lo que resulta en la aparición de un mecanismo de daño particular denominado fretting. El daño por fretting se presenta entre dos superficies en contacto que experimentan un movimiento relativo de pequeña amplitud (del orden de algunos micrones) y constituye uno de los mecanismos de degradación más importantes en los TGVs de la industria nuclear. La importancia del daño por fretting en los TGVs está ligada al hecho de que la ruptura de un TGV implicaría la posible contaminación del fluido del circuito secundario con sustancias radiactivas contenidas en el circuito primario. Debido a que la amplitud del desplazamiento relativo es muy pequeña en comparación a las dimensiones del área de contacto aparente, siempre existe una región no expuesta al medioambiente donde el material desprendido por desgaste puede quedar retenido. Por ello, el fretting es un proceso complejo que involucra varios fenómenos físicos (abrasión y/o adhesión) como así también reacciones químicas y la posible formación de fisuras [1].

En este trabajo se estudió el desgaste por fretting en TGVs de Incoloy 800 e Inconel 690. El Incoloy 800 es el material usado en los TGVs de los reactores Atucha I y II mientras que el Inconel 690 es el material elegido para la fabricación de los TGVs del reactor CAREM-25. Si bien el ambiente de trabajo de los TGVs es agua a alta presión y temperatura (presiones del orden de los 12 MPa con temperaturas cercanas a 300°C), en este trabajo se realizaron ensayos en aire a temperatura ambiente. El uso de esta condición obedece a que la norma internacional para ensayos de desgaste por fretting ASTM G204 utiliza esta condición [2] y, además, a que un estudio previo mostró que el daño por fretting en aire a temperatura ambiente es mayor que en las

condiciones de reactor [3]. De esta manera, los resultados que se obtendrían en las presentes condiciones permitirían hacer estimaciones conservativas respecto al daño en las condiciones de servicio.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Los experimentos se realizaron en una máquina de ensayos servo-hidráulica MTS 810 utilizando patines cilíndricos de acero AISI 420 y aplicando la carga normal mediante un fleje elástico. Los ensayos se realizaron a una frecuencia de 13 Hz hasta alcanzar 106 ciclos.

En el caso del Incoloy 800 se utilizaron distintas cargas de contacto P y amplitudes de desplazamiento δ para determinar los llamados mapas de fretting, identificando el mecanismo de daño principal y la condición de contacto presente. Dentro de la zona de contacto se encontró la presencia de zonas que se mantienen adheridas durante el ensayo y no presentan deslizamiento relativo para valores de δ menores a 35 µm. Esto se puede observar en la Fig. 1(a) donde se muestra una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zona de contacto en Incoloy 800 para P = 10 N, δ = 25 µm. Por otro lado, se comparó el daño por fretting entre los TGVs de Inconel 690 e Incoloy 800 bajo las condiciones de la norma ASTM G204 (P = 10 N, δ = 50 µm). Se encontró que el Inconel 690 presenta un menor daño por fretting que el Incoloy 800, como muestran los perfiles de profundidad en la zona de daño de la Fig. 1(b).

Dichos perfiles fueron obtenidos usando perfilometría óptica. Al comparar ambos materiales, se observó que si bien el daño por fretting es menor en Inconel 690, las características del daño son similares, siendo en ambos casos el desgaste abrasivo el mecanismo principal de daño. Además, en ambos pares de contacto, el material desprendido estaba constituido por nanopartículas de óxidos no estequiométricos con una estructura del tipo espinela de los elementos principales de los TGVs (Ni, Fe y Cr). Esto puede observarse en la Fig.1(c) donde se presenta el material desprendido de un ensayo en Incoloy 800 bajo las condiciones de la normas ASTM G204 y obtenida por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La comparación del efecto del daño por fretting entre diferentes materiales usados en los TGVs permitiría seleccionar el material que presente una mejor resistencia al daño por fretting y, en base a los mapas, saber qué tipo de mecanismo de daño prevalece ante las condiciones de servicio (Py δ) presentes en los TGVs.



Figura 1. (a) Zona de contacto en Incoloy 800 para P = 10 N, $\delta = 25 \mu m$, (b) comparación de los perfiles de profundidad en la zonas de contacto para diferentes materiales de TGVs en contacto con AISI 420, (c) partícula desprendida por fretting para el par Incoloy 800/AISI 420 para P = 10 N, $\delta = 50 \mu m$.

2. REFERENCIAS

1. Cai, Z. B., Li, Z. Y., Yin, M. G., Zhu, M. H., & Zhou, Z. R. A review of fretting study on nuclear power equipment. Tribology International, 2020. 144: p. 106095.

2. ASTM Standard G204-10, Standard Test Method for Damage to Contacting Solid Surfaces under Fretting Conditions. ASTM International, 2010.

3. Mi, X., Z. B. Cai, X. M. Xiong, H. Qian, L. C. Tang, Y. C. Xie, J. F. Peng, and Min-hao Zhu. Investigation on fretting wear behavior of 690 alloy in water under various temperatures. Tribology International, 2016. 100: p. 400-409.

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE CHAPAS DE MADERAS CULTIVADAS EN EL NORESTE DE ARGENTINA POR ULTRASONIDO Y FLEXIÓN ESTÁTICA

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Erika Susana Nicolao⁽¹⁾, Christian Bulman⁽²⁾, Rosa Angela Wick⁽²⁾, Silvia Monteoliva⁽³⁾, Emiliano Manuel Ciannamea⁽¹⁾, Pablo Marcelo Stefani^{(1)*}

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Mar del Plata, Argentina.
 ⁽²⁾ Estación Experimental Agropecuaria (EEA), Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), Misiones, Argentina.
 ⁽³⁾ Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), La Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: pmstefan@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio comparativo de las propiedades elásticas de chapas de madera mediante ensayos de flexión y por ultrasonido con el fin de verificar la efectividad de las técnicas no destructivas como herramientas válidas de caracterización. Se utilizó madera de las especies Eucalyptus Grandis (EU) y Pinus Taeda (PI). Las chapas de EU y PI utilizadas fueron debobinadas de árboles de 12 y 19 años edad, respectivamente, de montes de la empresa Tapibecua S.A. del NE de Argentina.

Se midió la densidad aparente de muestras estabilizadas en cámara a 65 HR y 20°C por 7 días según el procedimiento de la norma IRAM 9544-1973. Las propiedades a la flexión en tres puntos se determinaron según procedimiento informado por Siegel et al. para chapas [1]. Los ensayos de flexión se realizaron en una máquina universal INSTRON 3369, utilizando probetas de 10 mm x 60 mm x 2 mm utilizando una distancia entre apoyos de 50 mm y una velocidad de desplazamiento del cabezal de 1 mm/min. Se determinó el módulo dinámico por ultrasonido utilizando un equipo Fakkop Ultrasonic Timer, compuesto de un generador de ultrasonidos y dos sensores que se clavan en las caras extremas de la pieza a una distancia conocida. Esta disposición permite medir el tiempo, que tarda la onda ultrasónica en atravesar la chapa y calcular a posteriori, la velocidad de propagación longitudinal del sonido. A partir de estos valores y la densidad de la muestra se calcula el módulo dinámico.

La estructura de las maderas blandas como la de PI es relativamente simple en comparación con las maderas semiduras como las latifoliadas, como el EU. En las coníferas como el PI el sistema axial o vertical está compuesto (95-98%) por un tipo de células conocidas como traqueidas axiales cuya función es la conducción de agua y soporte mecánico. Las maderas del grupo de las latifoliadas como el EU, en cambio, poseen elementos traqueales perforados (conocidos como vasos) para conducción de agua (10-20%), fibras (60-70%) para soporte mecánico y parénquima (5-10%), como parte del sistema axial [2]. En particular, la especie Eucalyptus grandis presenta una porosidad difusa con disposición de vasos en dirección diagonal [3].

Además de las diferencias morfológicas entre especies, se pueden encontrar diferencias estructurales dentro de un mismo ejemplar. Diferentes tasas de crecimiento a lo largo del año generan variaciones en la relación entre el diámetro del lumen y el grosor de la pared celular, dando como resultado lúmenes más chicos con paredes celulares más gruesas en épocas de verano u otoño (leño tardío) y lúmenes más grandes con paredes celulares más finas en primavera (leño temprano). Estas variaciones dentro de un mismo ejemplar son la causa mayores dispersiones en las propiedades físicas relevantes de la madera como la densidad, siendo más significativas en la madera de PI en concordancia con una mayor variación entre estructuras de leño temprano y leño tardío. A su vez una mayor dispersión de densidad daría como resultado una mayor dispersión en propiedades mecánicas tales como el modulo en flexión y dinámico [3].

La densidad promedio para probetas de EU y PI fue de 0.51 ± 0.05 g.cm-3 y 0.62 ± 0.1 g.cm⁻³ respectivamente. La menor densidad del EU estaría asociado a su menor edad respecto al pino (2) El valor de módulo de flexión promedio para probetas de EU y PI resultó ser de 7.8 ± 1.8 GPa y 7.2 ± 1.5 Gpa respectivamente, mientras que el módulo dinámico alcanzó valores de 6.8 ± 0.8 GPa y 7.0 ± 1.1 GPa para EU y PI, respectivamente.

MAR DEL PLATA

DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. Módulo dinámico en función del módulo de flexión para probetas de EU (derecha) y PI (izquierda) para diferentes densidades (escala de color, g.cm-3).

Los valores de módulo dinámico fueron similares para ambas especies mientras que el módulo en flexión fue levemente más alto para el EU a pesar de su menor densidad. Este comportamiento concuerda con lo informado en la literatura y estaría asociado a la mayor rigidez que presentan las estructuras de fibras del EU respecto a las traqueidas del PI [2,3]. Los coeficientes de determinación (R2) de la regresión lineal entre el módulo dinámico y a la flexión fueron de 0,96 y 0,98 para el PI y EU, respectivamente (Figura 1), indicando un aceptable ajuste lineal, sugiriendo la viabilidad de utilizar el método no destructivo para caracterizar la chapa de madera. Como era de esperar se observó para ambas especies un incremento de módulo con la densidad de la muestra. También vale la pena mencionar que los valores obtenidos a partir del ensayo de flexión dinámico tienden a ser mayores que los medidos mediante la técnica de ultrasonido (pendiente de la regresión lineal menor a 1).

Como conclusión se logró verificar la efectividad de las técnicas de ultrasonido como herramienta válida para predecir el valor del módulo de elasticidad en chapas madera sin necesidad de recurrir a ensayos destructivos, lo cual es muy relevante a nivel industrial para propósitos de clasificación.

Los autores agradecen al ANPCyT (PICT 2016-0445), INTA y CONICET (PIP 2021-0926) por el financiamiento

2. REFERENCIAS

1. Siegel C, Buchelt B, Wagenführ A. Application of the three-point bending test for small sized wood and veneer samples, Wood Material Science & Engineering, 2020. p. 1-6

2. Nicolao E, Moneoliva S, Ciannamea E.M., Stefani P.M. Plywoods of northeast argentinian woods and soybean protein-based adhesives: relationship between morphological aspects of veneers and shear strength values. Maderas. Ciencia y tecnología 2022. 3: p. 1-14.

3. Ross, Robert J. Wood handbook: wood as an engineering material. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, General Technical Report FPL-GTR-190, 2010.

- -



MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Alejandro Andrés Mateos^{(1)*}, Luis Julián Lima⁽¹⁾

⁽¹⁾ Laboratorio de Ensayos de Materiales y Estructuras (LEMEJ) - Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires (UNNOBA), Junín, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): aamateos@unnoba.edu.ar

1. RESUMEN

Todo cuerpo sometido a una carga axial experimenta una variación dimensional en dirección transversal. En este sentido, los elementos resistentes sometidos a esfuerzos de compresión se expanden lateralmente. En particular, los de hormigón lo hacen con una relación (deformación transversal/deformación axial) de valor 0,2 hasta aproximadamente el 75 % u 80 % de la carga de rotura, cuantificado sobre una probeta normalizada de sección cilíndrica de 15 cm de diámetro por 30 cm de alto [1]. Más allá de este nivel de carga, la relación deja de ser constante y comienza a crecer alcanzando valores del orden de 0,5.

Si se considera un cuerpo de hormigón confinado dentro de una camisa de acero y sometido a una carga axial aplicada sobre el primero, este se acortará trasmitiendo parte de la carga a la camisa por efecto de la adherencia. En este sentido, a medida que aumenta la carga aplicada, la transmisión de esfuerzos también lo hará debido al aumento de la fuerza expansiva por lo que la adherencia es cada vez mayor.

Por otro lado, existe la posibilidad de aprovechar el fenómeno descripto para lograr verdaderamente piezas de hormigón reforzado (o reparado) con perfilería de acero colocada exteriormente y que no recibe carga en forma directa (Figura 1a). En este sentido, poder cuantificar estos efectos puede ser muy significativo, sobre todo en zonas sísmicas, donde los grandes terremotos hacen que el hormigón recorra varios estadios de solicitaciones.

Para evaluar los incrementos de carga que puede soportar el hormigón al ser zunchado, en el presente trabajo se analizan, en base a resultados experimentales, las características geométricas y resistentes de columnas de hormigón simple zunchadas exteriormente, cuando se encuentran sometidas a compresión axial y confinadas dentro de una armadura externa materializada con perfiles de acero que no reciben carga directa y que no tienen continuidad longitudinal (Figura 1b).

Para ello se moldearon columnas de hormigón simple de sección cuadrada de 12 cm de lado y con una altura de 50 cm. Se dispuso de un refuerzo externo conformado por perfiles ángulo discontinuos dispuestos en los vértice de la sección y vinculados entre sí con planchuelas soldadas a estos. Para asegurar el buen contacto, antes de ejecutarse las soldaduras, los ángulos fueron comprimidos con prensas manuales. Con el objetivo de evitar la intervención de la armadura exterior en la transmisión de carga, los zunchos ubicados en los extremos, se colocaron a una distancia de 1 cm de la cabeza de la columna y separadas entre ellos 1 cm en sentido longitudinal.



MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Figura 1. a. Columna de hormigón con armadura exterior, b. Columna de hormigón con armadura externa sin continuidad

Sobre las probetas se realizaron ensayos de compresión determinando la curva carga deformación para todo el rango resistente. Se realizaron además, ensayos de corte disponiendo las probetas de forma horizontal a fin de determinar el comportamiento del hormigón una vez convertido en un material particulado. La resistencia a compresión del hormigón se determinó sobre probetas normalizadas de 15 cm x 30 cm [2][3].

Los efectos de la expansión transversal en columnas de hormigón armado zunchadas, con una cuantía de armadura de zunchado suficiente, muestran una secuencia en la que se recorren diferentes etapas: una primera en que el material hormigón puede suponerse continuo y homogéneo, en la que vale el efecto señalado por Poisson según se lo calcula en la bibliografía existente; una segunda, en la que el efecto de la aplicación de las cargas externas en los extremos de la pieza — principio de Saint Venant— propicia una fisuración de dirección aleatoria que transforma a esa zona en un conjunto de cuerpos individuales que se encuentran imbricados de tal forma que resultan imposibles de separar; finalmente hay una última etapa en la que el hormigón, en las regiones de Saint Venant, tiende a transformarse en un conjunto de cuerpos sueltos del tipo de la grava gruesa.

Se puede concluir, que en caso de catástrofes que generen esfuerzos de grandes magnitudes, las columnas reforzadas con acero colocado exteriormente, generan un aumento significativo tanto de la resistencia como de la deformabilidad y, consecuentemente, de la seguridad de la estructura. En este sentido, las columnas reforzadas donde el acero recibe cargas exclusivamente por adherencia, forman parte también del campo del hormigón armado.

2. REFERENCIAS

1. Lima, L.J. Fundamentos del hormigón armado : su aplicación a las estructuras de barras - 1a ed. - Junín : Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires. UNNOBA, 2021.

2. Norma IRAM 1534: Hormigón de cemento. Preparación y curado de probetas en laboratorio para ensayos de compresión y de tracción por compresión diametral. Argentina, 2004.

3. Norma IRAM 1546: Hormigón de cemento. Método de ensayo de compresión. Argentina, 2013.



FACTIBILIDAD DE DESARROLLO DE DURMIENTE SINTÉTICO CON MATERIAL RECICLADO

Ari Telecemian⁽¹⁾, Aníbal Rodríguez^{(1,2,3)*}

⁽¹⁾ Departamento de Ing. Mecánica, Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), CABA, Buenos Aires, Argentina ⁽²⁾ Centro de Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), CABA, Buenos Aires, Argentina ⁽³⁾Instituto del transporte, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): atelecemian@itba.edu.ar

1. RESUMEN

La escasez de la madera dura en la región utilizada para la producción de durmientes sin lugar a duda traerá como consecuencia la inminente necesidad de buscar una alternativa para este tipo de producto. Los durmientes realizados con materia compuesto es una alternativa muy interesante que actualmente se implementa en otros países [1,2].

El objetivo del trabajo fue: evaluar diversas tecnologías de durmientes realizados con material reciclado que actualmente existen. Definir la más acorde para la región. Evaluar e implementar ensayos de calificación de material reciclado reforzado con acero. Realizar análisis por elementos finitos con los datos obtenidos para optimizar un diseño durmiente producido con material reciclado.

Se pudieron desarrollar ensayos mecánicos de tracción, flexión, compresión y pull-out de plástico reciclado con refuerzo de alambre de acero. Con la información obtenida se pudo evaluar la cohesión entre los materiales a través de análisis por elementos finitos se desarrolló un diseño de durmiente que podría ser utilizado para una reparación de vía con durmientes de quebracho por disponer de un comportamiento apto.





Figura 1: Análisis computacional de daño interfacial de un posible durmiente realizado con plástico reciclado reforzado con alambres de acero.

2. REFERENCIAS

1- Ferdous, W. Composite railway sleepers – Recent developments, challenges and future prospects Composite Structures 2015. 134: p.158-168

2-Fernandez Soler, M. Durmientes Sintéticos en la Argentina. ALAF 2015 97:p. 11-16



(

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Federico Ignacio Ortiz de Zárate^{(1,2)*}, Ignacio Zapata Ferrero⁽²⁾, María Emilia Zelaya Soulé⁽³⁾, Oscar Raúl Rebollo⁽²⁾, Silvina Andrea Regenhardt⁽¹⁾, Hugo Gerardo Botasso⁽²⁾, Camilo Ignacio Meyer⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, CONICET, Santa Fe, Argentina.

⁽²⁾ Centro de Investigaciones Viales (LEMaC), Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional La Plata, CIC – PBA, Berisso, Argentina.

⁽³⁾ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Universidad Nacional de La Plata, CIC, CONICET, Gonnet, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): fortizdezarate @fiq. unl .edu.ar

1. RESUMEN

Los asfaltos modificados con caucho reciclado proveniente de neumáticos fuera de uso (NFU) presentan una doble ventaja: por un lado, con ellos se pueden construir pavimentos más resistentes y duraderos; y por el otro, permiten reciclar grandes volúmenes de un residuo de difícil disposición como es el NFU [1]. Sin embargo, una limitación que presentan los asfaltos modificados con polímeros es su baja estabilidad al almacenamiento, que impide que puedan ser transportados por largas distancias en condiciones de alta temperatura y sin agitación [2]. El uso de aditivos estabilizantes ha mostrado ser una estrategia viable para mejorar la estabilidad al almacenamiento de estos asfaltos modificados. Las nanoarcillas han atraído interés en los últimos años debido a su eficacia para mejorar la estabilidad al almacenamiento, y a las numerosas ventajas que las mismas imprimen al desempeño de los asfaltos modificados con polímeros durante su vida útil [3]. El objetivo de este trabajo es evaluar el uso de nanoarcillas como agentes estabilizantes de asfaltos modificados con caucho reciclado de NFU. Específicamente se buscó determinar la influencia del grado de organomodificación de la nanoarcilla y de la proporción entre nanoarcilla y caucho reciclado sobre las propiedades del asfalto modificado.

Primeramente se obtuvieron nanoarcillas con distintos grados de organomodificación mediante intercambio catiónico entre una bentonita sódica natural argentina y cloruro de benzalconio (BAC) en diferentes proporciones. Las mismas fueron caracterizadas por análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y absorción de humedad. Se modificó asfalto del tipo CA-20 con las organoarcillas obtenidas y polvo de caucho reciclado de NFU, mediante el uso de un equipo dispersor de alta velocidad de corte. Se evaluaron dos tasas distintas de caucho, 10 y 20% (p/p), y se fijó una concentración de nanoarcillas de 3% (p/p) para todas las dispersiones.

Los asfaltos modificados así obtenidos se caracterizaron por FTIR-ATR, DRX, penetración (IRAM 6576), punto de ablandamiento (IRAM 6841), viscosidad rotacional a 135 y 170 °C (IRAM 6837), recuperación elástica torsional (IRAM 6830) y estabilidad al almacenamiento (ASTM D7173).

La caracterización de las nanoarcillas por FTIR y TGA permitió verificar que mediante el método de intercambio catiónico se lograron incorporar diferentes cantidades de BAC a la bentonita natural, observándose una relación directa entre la concentración de modificador utilizado y la cantidad intercambiada. Los ensayos de absorción de humedad y DRX fueron consistentes, indicando que a mayor cantidad de modificador incorporado, mayor hidrofobicidad y mayor

espesor de la intercapa.

En cuanto a los asfaltos modificados, se observó un aumento del punto de ablandamiento y la viscosidad con la adición de nanoarcillas en los asfaltos con 20% de caucho (Fig. 1-A), lo cual sugiere una mayor resistencia al ahuellamiento a altas temperaturas. En cambio, estas propiedades no mostraron cambios significativos en los asfaltos con nanoarcillas y 10% de caucho. Por su parte, la recuperación elástica torsional mejoró con el agregado de nanoarcillas en ambos casos. Dicha mejora fue más importante en los asfaltos con 20% de caucho que en los de 10%. En cuanto a la estabilidad al almacenamiento, se encontró que el efecto de la adición de nanoarcillas varía con la tasa de caucho empleada: los asfaltos modificados con nanoarcillas y 20% de caucho tuvieron menor estabilidad que la correspondiente muestra de control, mientras que en los asfaltos con 10% de caucho las nanoarcillas mejoraron la estabilidad de forma sustancial, llegando en algunos casos a valores que cumplen con el requerimiento establecido por ASTM D5976 (Fig. 1-B). Se encontró que el efecto de la adición de nanoarcilla sobre las propiedades del asfalto modificado es más importante cuanto más organomodificada está la misma. Estos resultados son alentadores respecto al potencial que presentan las nanoarcillas de origen nacional para actuar como agentes estabilizantes de asfaltos modificados con caucho de NFU.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

- -



Figura 1. A: Punto de ablandamiento y viscosidad a 170 °C de los asfaltos modificados con caucho reciclado y nanoarcillas. B: Diferencia en punto de ablandamiento entre los extremos del tubo del ensayo de estabilidad al almacenamiento (ASTM D7173) de cada uno de los asfaltos modificados.

2. REFERENCIAS

1. Segura, A., Botasso, G., Raggiotti, B., Rebollo, O., & Zapata, I., Obtención de asfalto altamente modificado con polvo de NFU. XXXIX° Reunión del Asfalto – Comisión Permanente del Asfalto, 2020.

2. Polacco, G., Filippi, S., Merusi, F., & Stastna, G., A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. Advances in Colloid and Interface Science, 2015. 224: p. 72–112.

3. Ren, Z., Zhu, Y., Wu, Q., Zhu, M., Guo, F., Yu, H., & Yu, J., Enhanced storage stability of different polymer modified asphalt binders through nano-montmorillonite modification. Nanomaterials, 2020. 10(4): p. 641.



DESARROLLO DE NUEVOS GEOPOLÍMEROS MEDIANTE EL APROVECHAMIENTO DE SUBPRODUCTOS DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE LI DESDE α-ESPODUMENO

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Gustavo D. Rosales^{(1)*}, Eliana G. Pinna⁽¹⁾, Alexander Resentera⁽¹⁾, Hebe dos Santos⁽¹⁾, Mario Rodriguez⁽¹⁾, Marcelo Esquivel^{(2),(3)}

⁽¹⁾Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Mendoza, Argentina.
⁽²⁾ Centro Atómico Bariloche, CNEA-CONICET, Bariloche, Argentina.

3) UNCo-Bariloche, Bariloche, Argentina.

*Correo Electrónico: gd_rosales@hotmail.com.

1. RESUMEN

El cemento Portland (CP) es un material usado en la fabricación de hormigones y morteros en obras civiles, entre otras aplicaciones, siendo uno de los materiales más utilizados a nivel mundial. El consumo mundial de CP alcanzó las 3.500 Mt en el año 2018. Las principales desventajas que presenta la producción de CP son la gran demanda de energía en el proceso de fabricación del mismo y la liberación de gases contaminantes al ambiente (principalmente CO_2) [1]. Se calcula que se liberan 900 kg de CO_2 por tonelada de CP producido [2]. En las últimas décadas, se han buscado diversas materias primas que puedan reemplazar al CP. Dentro de estos materiales encontramos a los geopolímeros (GP), compuestos inorgánicos formados por unidades tetraédricas de aluminio y silicio condensadas a temperatura ambiente.

Los GP tienen la ventaja de generar bajas emisiones de CO_2 durante su producción, poseen una gran resistencia química y térmica, y buenas propiedades mecánicas, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas extremas. Para la síntesis de GP se han utilizado diversos materiales, entre ellos encontramos a los los GP basados en aluminosilicatos naturales. Estos han atraído recientemente la atención de muchos investigadores debido a sus propiedades únicas, tales como el rápido desarrollo de la resistencia a la compresión, menor conductividad térmica y mejor resistencia a los ácidos en comparación con el CP [1, 3].

En este trabajo se plantea la síntesis de un nuevo GP aprovechando como materia prima el aluminosilicato leucita (KAlSi₂O₆), el cual es obtenido como subproducto del proceso de extracción de Li desde el mineral espodumeno (LiAlSi₂O₆) mediante calcinación con KF.

Los ensayos de síntesis del GP se realizaron a partir de la leucita generada luego del proceso de fluoración directa del α -espodumeno, luego de la extracción de Li. La leucita se hizo reaccionar con una solución activadora, (NaOH 8M + Na₂SiO₃ 10M) durante una hora. Posteriormente, la mezcla se colocó en un molde cilíndrico para realizar el curado de la misma. Este proceso se realizó en dos etapas, la primera de 24 horas a 60°C con una humedad del 85% y la segunda por 28 días a temperatura ambiente en atmósfera de aire.

Las técnicas de caracterización utilizadas para evaluar la síntesis de los GP fueron espectroscopía infrarrojo (ATR-FTIR), difractometría de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

En la Figura 1a) y b) se presentan los difractogramas y el espectro IR, respectivamente, de una muestra de la materia prima (leucita) y el geopolímero sintetizado.



Figura 1. a) Difractograma y b) Espectro ATR-FTIR de (•)leucita sintetizada y (•)geopolímero

La Figura 1a) muestra que al realizarse la reacción de geopolimerización se produce una marcada disminución en las intensidades de las líneas de difracción del compuesto leucita y un incremento en las intensidades de los picos correspondientes al mineral α -espodumeno. Esto indicaría que la reacción de geopolimerización se produce selectivamente sobre el compuesto leucita y no sobre el espodumeno que quedaría sin reaccionar proveniente de la reacción de fluoración previa. Además, se observa un aumento en la línea base entre los ángulos 17,5 a 35°, característico de la falta de orden o del tamaño de los dominios cristalinos de los compuestos geopoliméricos.

En los espectros presentados en la Figura 1b) pueden observarse diferencias entre ambos sólidos. El espectro de FTIR del geopolímero (línea negra) muestra que las bandas detectadas a 3394 y 1648 cm⁻¹ se relacionan con grupos hidroxilos, los cuales no se detectan en la muestra de leucita (línea azul) y son característicos para la reacción de geopolimerización [4]. Las bandas de 1420 y 1380 cm⁻¹ del geopolímero indicarían la presencia de carbonato de sodio (Na₂CO₃), generado por la interacción entre NaOH libre y el CO₂(g) ambiental. También se denota un aumento en la banda correspondiente a 1018 cm⁻¹ que corresponde al enlace Si-O-Al, reemplazando el enlace Si-O-Si de la leucita (banda 951 cm⁻¹). La región entre 774 y 575 cm⁻¹, revela varias bandas débiles atribuidas a la flexión del enlace Al-O-Si, que reemplazan a las bandas de 714 y 637 cm⁻¹ de la leucita (debido a los poliedros AlO_x) [4].

Los resultados obtenidos muestran la factibilidad de sintetizar geopolímeros mediante la utilización de leucita como aluminosilicato precursor. De esta manera se le da un valor agregado al proceso de extracción de litio desde el mineral espodumeno aprovechando sus subproductos para la fabricación de geopolímeros.

2. REFERENCIAS

1. Cong, P. and Cheng, Y, Advances in geopolymer materials: A comprehensive review. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 8. p. 283-314, 2021.

2. Asociación de productores de Cemento. Panorama mundial de la industria del cemento, 2019

3. Farooq, F., Jin, X., Faisal Javed, M., Akbar, A., Izhar Shah, M., Aslam, F. and Alyousef, R., Geopolymer concrete as sustainable material: A state of the art review. Construction and Building Materials. 306, p. 124-762, 2021.

4. Pereira, M.A., Vasconcelos, D.C.L. and Vasconcelos, W.L., Synthetic Aluminosilicates for Geopolymer Production. Materials Research. 22. 2019.


RESISTENCIA AL IMPACTO DE HORMIGONES DE ALTA RESISTENCIA REFORZADOS CON FIBRAS POLIMÉRICAS

Juan Carlos Vivas^{(1)*}, Francisco Hours⁽²⁾, Raúl Zerbino⁽¹⁾

⁽¹⁾Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica - Comisión de Investigaciones Científicas (LEMIT-CIC), Facultad de Ingeniería Universidad Nacional de la Plata. Buenos Aires, Argentina

(2) Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA) Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT), Facultad de Ingeniería Universidad Nacional de la Plata. Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): juancarlos.vivas@ext.ing.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

El estudio de la resistencia al impacto del Hormigón de Alta Resistencia Reforzados con Fibras (HARRF) es un tópico de gran interés en la ingeniería, porque dicho material se constituye como un buen prospecto para la construcción y refuerzo de estructuras potencialmente sometidas a este tipo de solicitación [1,2]. En los últimos años, en el LEMIT se diseñó un método de ensayo que, además de ser de implementación rápida, sencilla y económica, permite caracterizar hormigones de distintas resistencias frente impactos repetidos, tanto antes como posterior a la fisuración [3,4]. Se presentan los resultados de la caracterización estática y en impacto de hormigones de resistencia convencional (≈ 30 Mpa), denominado H30, y alta resistencia (≈ 75 Mpa), llamado H75, reforzados con dos contenidos de una macrofibra polimérica de amplio uso comercial (3 y 6 kg/m³), nombrados como H30M3, H75M3, H30M6 y H75M6 respectivamente. De la comparación con el hormigón simple (sin fibras) quedó en evidencia que las fibras no aportan mejorías significativas en la resistencia a la compresión, más sí aumentan el desempeño postfisuración en flexión tanto en cargas estáticas como dinámicas. A través de las curvas medias de impacto (Figura 1), se observó que, aún para el hormigón simple, el incremento de la resistencia a la compresión produjo principalmente un aumento en la energía de fisuración (EC), mientras que la tasa de apertura de fisura (VC) permaneció prácticamente constante. La incorporación de 3 kg/m³ de la fibra polimérica se tradujo en un mayor incremento de la capacidad resistente en impacto en la mezcla de 30 MPa (H30M3), siendo la mejora principalmente en la energía post fisuración (E_p). Duplicar la dosis de fibras (6 kg/m³) en el

hormigón convencional (H30M6) prácticamente no modificó la respuesta del compuesto, mientras que en hormigón de alta resistencia (H75M6) se tradujo en incremento de más del 100% de la energía total (E_T). Se observó una gran influencia en el tamaño del agregado implementado en cada mezcla y se perfila como una variable necesaria de investigar en el futuro. De los ensayos estáticos se observó que, para una misma dosis de fibras las tensiones residuales del material dependieron del tipo de hormigón de base.





Figura 1. Curvas de impacto medias.

2. REFERENCIAS

1. ACI Committee 239, Ultra-High-Performance Concrete: An Emerging Technology Report. ACI 239R-18, 2018.

2. C. Wu, J. Li, Y. Su, Development of Ultra-High Performance Concrete Against Blast, 1390.

3. J.C. Vivas, R. Zerbino, M.C. Torrijos, G. Giaccio, A Test Procedure for Evaluating the Impact Behaviour of Fibre Reinforced Concrete, Mater. Struct. 54 (2021) 1–17.

4. J.C. Vivas, R. Zerbino, M.C. Torrijos, G. Giaccio, Effect of the fibre type on concrete impact resistance, Constr. Build. Mater. 264 (2020) 120200.

MEDICIÓN DE PH EN MATRIZ CEMENTÍCEA

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Juan Ignacio Carricondo^{(1,2)*}, Enzo David Gomez^(1,2), Silvia Beatriz Farina^(1,2,3) y Gustavo Sergio Duffó^(1,2,4)

⁽¹⁾ Departamento Corrosión, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina

⁽²⁾ Instituto de Tecnología Jorge Sábato (ITS), Universidad Nacional de General San Martin, Buenos Aires, Argentina
 ⁽³⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires,

Argentina

⁽⁴⁾ Escuela de Ciencia y Tecnología (ECyT), Universidad Nacional de General San Martin, Buenos Aires, Argentina

* juancarricondo@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

La medición de pH dentro de estructuras de hormigón es de interés para conocer el estado de las armaduras en términos de la corrosión. Dichas armaduras se encuentran pasivas en un hormigón sano (pH=13), pero si se presenta una disminución del pH por debajo de 9 (ej. carbonatación) se rompe la capa de óxido protectora y comienza la corrosión de la armadura, reduciéndose su sección y acumulándose productos de corrosión de mayor volumen que el acero y que pueden fisurar el recubrimiento de la estructura de hormigón. A su vez, la medición de pH puede aportar información valiosa en la evaluación de reparaciones (ej. realcalinización).

El presente trabajo se enfocó en el proceso de carbonatación como fenómeno de reducción del pH en el interior de estructuras de hormigón. Para su estudio, se diseñó una cámara de carbonatación acelerada, buscando acortar los tiempos de avance del frente de carbonatación en probetas de mortero. Para probar la cámara se fabricaron grupos de probetas de mortero con la siguiente composición (agua/cemento/arena): (a) 0.5/1/3; (b) 0.75/1/4; (c) 1/1/5. Cada grupo consistió en 6 testigos de carbonatación cilíndricos (d=30mm, h=50 mm), dos de los cuales tenían un electrodo de MOM (Metal-Óxido Mixto) en el centro; junto con un testigo de carbonatación prismático (4x4x16 cm). Las probetas se expusieron a un período de carbonatación natural; luego a un período de carbonatación acelerada en la cámara, y finalmente a un nuevo período de carbonatación natural prolongada.

El avance del frente de carbonatación se midió por dos métodos: fenolftaleína y potencial del MOM (frente al electrodo de calomel saturado, EECS). El primer método consistió en romper longitudinalmente uno de los testigos cilíndricos y rociar sus caras internas con fenolftaleína, delimitando la zona con pH<9, y midiendo luego la profundidad alcanzada por el frente de carbonatación. Por otro lado, se registró el EECS asociándolo con el pH al interior de las probetas a partir de la calibración en soluciones realizada por Duffó y Farina [1]. La Fig. 1 presenta el avance del frente de carbonatación mediante fenolftaleína y a partir de los valores de potencial de los diferentes electrodos MOM.



Figura 1. Medición del avance del frente de carbonatación natural y acelerado mediante (a) fenolftaleína y (b) EECS de MOM embebido en probetas de mortero (a/c refiere a la relación agua/cemento de cada probeta)

En base a la medición de potencial de los diferentes MOM, en la Fig. 1 se observa que durante el primer período de carbonatación natural, si bien el frente avanzó pocos milímetros (en los casos de relación a/c=0,5 y 0,75 resultó despreciable) en el centro de las probetas se registra una baja del pH, alcanzando aproximadamente el valor de 12,5 en todos los casos. En la literatura este fenómeno se describe como un "primer frente de carbonatación", el cual avanzaría más rápido que el frente de carbonatación convencional disminuyendo el pH de la solución de poros a 12,5 [2,3]; este fenómeno reviste interés ya que una disminución del pH de 13,5 a 12,5 no depasiva la barra de acero al carbono, pero sí disminuye el umbral de susceptibilidad a corrosión por cloruros.

Por otro lado, al observar el EECS a 7 y 14 días de carbonatación acelerada, se observa una abrupta disminución del pH de la solución de poros, correspondiéndose con el avance del frente de carbonatación al interior de las probetas. Cabe destacar que el potencial medido a los 14 días de carbonatación acelerada indica una disminución del pH por debajo de 7,4, medición que aporta información más detallada que la práctica convencional de fenolftaleína (únicamente por encima o por debajo de pH=9).

Finalmente, durante el segundo período de carbonatación natural, el valor de pH obtenido se mantiene por debajo del rango de 7,4 por un período prolongado, excepto para las probetas de a/c=0,5. Para descartar problemas de estabilidad del electrodo MOM durante mediciones prolongadas en el tiempo, debería realizarse un proceso de calibración previo [3] y asegurar un buen contacto entre el MOM y el mortero circundante. Para el desarrollo de un sensor de pH embebido debiera trabajarse en la evaluación de la interfaz MOM-matriz cementícea desde un enfoque electroquímico, así como en el diseño geométrico del sensor y su calibración.

2. REFERENCIAS

1. Duffó, G. S., Farina, S. B., & Giordano, C. M., Characterization of solid embeddable reference electrodes for corrosion monitoring in reinforced concrete structures. Electrochimica Acta, 2009. 54(3), p. 1010–1020.

2. Belda Revert, A., De Weerdt, K., Hornbostel, K., & Geiker, M. R., Carbonation-induced corrosion: Investigation of the corrosion onset. Construction and Building Materials, 2018. 162, p. 847–856.

3. Femenias, Y., Angst, U., y Elsener, B., Monitoring pH in corrosion engineering by means of thermally produced iridium oxide electrodes. Materials and Corrosion, 2017. 69(1), p. 76–88.



José Julián Rivera^{(1)*}, Nicolás Battista⁽²⁾, Ignacio Zapata Ferrero⁽²⁾

⁽¹⁾LEMaC Centro de Investigaciones Viales UTN FRLP – CIC PBA, Universidad Tecnológica Nacional Fac. Reg. La Plata, La Plata, Argentina.

* Correo Electrónico (autor de contacto): jrivera@frlp.utn.edu.ar

1. RESUMEN

La pandemia por COVID-19 trajo aparejada un incremento exponencial a nivel mundial del empleo de barbijos y tapabocas [1,2]; especialmente los denominados como "barbijos de un solo uso" y de estos los coloquialmente identificados como "barbijos celestes". Este aspecto resulta en un pasivo ambiental si no se investigan nuevos modos de utilización de los residuos que se generan con estos elementos una vez utilizados [3,4,5,6].

Desde el LEMaC, en vistas a algunos antecedentes existentes a nivel mundial, pero que no llegan a cubrir el campo de aplicación en materiales viales granulares finos [7], se genera un análisis de prefactibilidad para utilizar estos residuos, una vez triturados, en la mejora y estabilización de suelos viales finos para constituir subrasantes mejoradas o incluso capas de subbase.

Para estudiar de manera representativa estas tipologías de suelo, se recurre a muestras provenientes de diferentes regiones de la provincia de Buenos Aires. Una muestra de suelo friccional que proviene del oeste bonaerense en la zona de Rivadavia (no posee LL, IP = 0 y clasifica como A-2-4(0)), una muestra de plasticidad media que proviene del conurbano bonaerense en la zona de Pilar (LL = 35, IP = 6 y clasifica A-4(3)) y una muestra de plasticidad alta del centro de la provincia en la zona de Olavarría (LL = 32, IP = 11 y clasifica A-6(7)).

Se analizan entonces estas muestras con diferentes contenidos de barbijos (expresados como porcentaje de peso de barbijos por encima del 100 % de peso de suelo seco) (Figura 1), mediante el Ensayo Proctor según el Tipo correspondiente para la Clasificación HRB de cada suelo natural. Se observa que, al menos en el rango analizado, que no se registran tendencias notorias en la modificación de la Densidad Seca Máxima (DSMAX) ni en la Humedad Óptima (HOPT). Por esto, se realizan los análisis de respuesta estructural a partir de los valores medios de los registros para cada suelo, como una decisión válida para un análisis de prefactibilidad con resultados como los obtenidos. Así, con el suelo A-2-4(0) se utiliza una DSMAX de 1,806 g/cm³ y una HOPT de 10,9 %, con el suelo A-4(3) se utiliza una DSMAX de 1,595 g/cm³ y una HOPT de 20,6 % y con el suelo A-6(7) una DSMAX de 1,654 g/cm³ y una HOPT de 16,9 %.

Los resultados de VSR no embebido logrados en probetas moldeadas a densidad prefijada, con los valores de referencia señalados en el párrafo anterior, son los que se vuelcan en la Tabla 1. Como puede observarse, de manera aproximada, el contenido óptimo de barbijos se ubicaría en todos los casos entre el 1,5 % y el 2,5 %.

Se complementa el trabajo con una profundización en cuanto a cómo podrían solucionarse los diversos aspectos concurrentes que surgen al buscar llevar lo desarrollado en laboratorio a las obras viales reales.

Para ello se mantienen una serie de entrevistas con profesionales relacionados con las implicancias ambientales, el tratamiento del residuo, la trituración del residuo y de reparticiones viales.

El presente trabajo se constituye por las memorias de todos estos aspectos, e intenta ser una



referencia que allane el camino de futuras experiencias en tal sentido.

Las conclusiones a las cuales se arriban con los barbijos pueden ser fácilmente extrapoladas a todos otros elementos de diversos orígenes que se confeccionan con el mismo textil (cofias, cubrepiés, delantales, sábanas, manteles, bolsas para el mercado, etc.); por lo que el alcance de las mismas puede tomar una importancia exponencial en función del interés que pueda despertar en tal sentido.



Figura 1. Mezclas de suelo y barbijo triturado en laboratorio

	VSR no embebido					
Porcentaje Barbijos	A-2-4(0)	A-4(3)	A-6(7)			
0,00	20,2	19,9	9,8			
0,50	24,0	20,2	9,9			
1,00	24,9	20,8	10,0			
1,50	34,2	29,5	10,5			
2,00	48,3	25,4	15,7			
2,50	34,4	20,1	13,0			
3,00	34,4	17,7	11,1			

 Tabla 1. Resultados de VSR no embebido con los suelos analizados (elaboración propia)

2. REFERENCIAS

1. Marketers, Top 25 de productos que más crecieron en ventas online en la Argentina, 2020.

2. Núñez Montoya, S., and Uema, S., Uso de barbijos (mascarillas) en la pandemia por COVID-19. Repositorio Digital, Universidad Nacional de Córdoba, 2020.

3. Olmedo, C., and Ceberio de León, I., Basura y COVID-19 ¿el nexo que no estamos queriendo ver? Proyección 28, 2020, vol. XIV, p. 142-167.

4. Elcacho, J., Descubren miles de mascarillas convertidas en residuos en islas deshabitadas. LaVanguardia.Com, España, 13/03/2020.

5. CONICET, Los barbijos son indispensables pero muy contaminantes. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina, 2021.

6. Squarcia, P., Cuidarse del COVID-19 sin descuidar el medioambiente. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina, 2021.

7. Saberian, M., Li, J., Kilmartin-Lynch, S., and Boroujeni, M., Repurposing of COVID-19 single-use face masks for pavements base/subbase. Science of the Total Environment, 2021, 769, 145527.



C

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Luis Lima⁽¹⁾, Miguel Tortoriello⁽¹⁾, Ana Clara Cobas⁽¹⁾, Renso Cichero⁽¹⁾, Patricio Arrien⁽¹⁾

⁽¹⁾ Laboratorio de Ensayos de Materiales y Estructuras (LEMEJ), Universidad Nacional del Noroeste de Buenos Aires (UNNOBA), Junín, Buenos Aires, Argentina

*miguel.tortoriello@nexo.unnoba.edu.ar

1. RESUMEN

La rotura por compresión de Prismas de Madera de sección constante, se puede producir de tres (3) formas distintas: por compresión, por flexión compuesta y por pandeo, tal como se puede apreciar en el diagrama de interacción (figura 1). En él resulta evidente que se pueden poner en juego tres (3) mecanismos resistentes diferentes que conducen, naturalmente, a resultados diversos, más allá de que en algunos casos particulares puedan coincidir aproximadamente. Denominando (a) al ancho de la sección (si la rotura se produce por corte, en secciones cuadradas o rectangulares (a) es el valor del lado del plano de corte que resulta perpendicular a la carga aplicada) y (h) a la altura de la probeta, el valor de la relación ($\lambda = (h/a)$) es determinante para que la rotura se produzca por compresión (valores bajos de λ), por flexo-compresión (valores medios de λ) o por pandeo (valores altos de λ). Mediante el empleo de probetas normalizadas se persiguen varios objetivos: a) Obtener un valor representativo de las características resistentes de un determinado material (no de su resistencia), en general la relación entre la solicitación aplicada y las deformaciones que sufre la pieza por causa de ella; b) Lograr que el resultado obtenido pueda ser repetido en cualquier otro laboratorio del mundo; c) Lograr que la incidencia del costo de los ensayos sea despreciable en cualquier obra que los requiera; d) Asegurarse que la ejecución del ensayo normalizado sea suficientemente sencilla como para que se lo pueda realizar en cualquier laboratorio con equipamiento básico mínimo. Los resultados obtenidos mediante la realización de ensavos normalizados son, como ya se dijo, "representativos" del comportamiento mecánico del material y, para llegar a los valores de la resistencia de los cuerpos construidos con el material ensayado, será suficiente incorporar estos valores representativos en las expresiones que, para cada tipo de solicitación, provee el modelo matemático en base al cual se represente la estructura que se estudia. Queda clara, entonces, la importancia de obtener del ensayo de probetas valores efectivamente representativos, cosa que no se logra si estos ensayos normalizados pueden culminar con mecanismos de rotura diversos. A la dilucidación de este tema apunta el presente estudio, pues el ensayo de compresión, si se pueden evitar estas ambigüedades, puede ser sencillo de ejecutar, económico y representativo.



Figura 1. Diagrama de interacción de tres formas diferentes de roturas por compresión



DESARROLLO DE MATERIALES GEOPOLIMERICOS BASADOS EN CENIZAS DE CASCARA DE ARROZ Y ARCILLA CAOLINITICA CALCINADA

M.B. Carranza^{1,2,3}, F. Booth^{1,2}, N. Okulik^{1,2}, A. Mocciaro³, N.M. Rendtorff^{3,4}

^{1.} Universidad Nacional Del Chaco Austral, Presidencia Roque Sáenz Peña, Chaco - Argentina ² INIPTA, Presidencia Roque Sáenz Peña, Chaco-Argentina

^{3.} Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, (UNLP-CIC-CONICET La Plata), M.B. Gonnet, Buenos Aires,

Argentina.

⁴ Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Correo Electrónico: bcarranza1987@gmail.com

1. RESUMEN

En la región noreste de nuestro país existe una importante producción de arroz, algunas de estas industrias dedicadas a la producción de este cereal emplean la cáscara del mismo para ser usado como combustible endógeno en alguna etapa de su proceso de producción. Como consecuencia de esto, se generan grandes cantidades de ceniza suficientes como para ser usadas como materia prima para la fabricación de materiales amigables con el medio ambiente que presenten interés en la obra civil., en particular estos materiales se obtienen por la reacción de un residuo (ceniza) que contiene SiO₂ y Al₂O₃ con una solución alcalina [1].

La fabricación de materiales geopoliméricos basados en residuos inorgánicos industriales representa una oportunidad para la concreción de diseños de ciclos industriales dentro de la economía circular [2].

En el presente trabajo se presenta los resultados de la fabricación a escala laboratorio y caracterización de materiales geopoliméricos. Los cuales están basados en una ceniza de cáscara de arroz industrial y una arcilla caolinítica industrial nacional calcinada a 700 oC en distintas proporciones (10, 20, 30 % p/p de ceniza), tratadas con una solución 10M de NaOH y secados a temperatura ambiente por 30 días (Figura 1).

Se corroboró la formación del polímero por espectroscopia infrarroja (FTIR), las fases cristalinas resultantes por difracción de rayos X (DRX), se estudió la microestructura desarrollada por microscopia electrónica de barrido (SEM), ensayos de inmersión porosimetría de intrusión de mercurio (PIM) y por último las propiedades mecánicas de los materiales.

Los resultados obtenidos permiten establecer estrategias preliminares de fabricación de estos materiales basados en estas materias primas. Se hace necesario explorar el efecto de las condiciones de procesamiento (temperatura y humedad).



Figura 1. Fabricación a escala de laboratorio y caracterización de materiales geopoliméricos

2. REFERENCIAS

1. Duxson, Peter, Provis John, Lukey Grant, Van Deventer Jannie. (2007). The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete' cement and concrete research, 37(12), 1590-1597.

2. Martinez Lopez, C. (2015). Evaluación Ambiental del uso de geopolimèros basados en dos pulzolanas volcanicas como alternativa potencial al cemento Portland.



María José Castillo ^{(1) (2) *}, Alejandro Mateos⁽¹⁾, Hernán Svoboda ^{(2) (3)}

⁽¹⁾Laboratorio de ensayos de materiales y estructuras (LEMEJ) – Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires - Argentina, Junín, Argentina.

⁽²⁾ Desarrollo y Tecnología de Materiales (DEYTEMA) – Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás, San Nicolás, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Grupo de Tecnología de la Soldadura y Comportamiento Mecánico de Materiales Metálicos (), Instituto de Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería (INTECIN), Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): mariajose.castillo@nexo.unnoba.edu.ar

1. RESUMEN

El hormigón es uno de los materiales más utilizados en la industria de la construcción que, si bien presenta una elevada resistencia a la compresión, su resistencia a tracción resulta sumamente escasa, lo que hace necesario la incorporación de barras de acero para incrementar esta propiedad y permitir, de este modo, su utilización masiva en estructuras. Entre los aceros que pueden utilizarse como refuerzo se encuentran las barras AL 220 [1], ADN 420 [2] y ADN 420S [3]. Asimismo, para la fabricación de mallas o estructuras tipo TRILOGIC, se utilizan alambres de acero ATR 500 N [4]. Los aceros Dual Phase (DP), cuya microestructura está constituida principalmente por islas de martensita dispersas en una matriz de ferrita, presentan características de fluencia continua y un alto nivel de elongación con un coeficiente de endurecimiento por trabajado elevado que propicia una buena relación entre la tensión máxima y la de fluencia, entre otros aspectos [5]. Estas características los hacen potencialmente atractivos como material de refuerzo en hormigón armado, particularmente para su uso en estructuras sismo-resistentes, debido a su alta capacidad de absorción de energía.

Este trabajo tiene como objetivo comparar las propiedades de aceros DP obtenidos a partir de barras tradicionalmente utilizadas como refuerzo en hormigón (AL 220, ADN 420 S y ATR 500 N) con aquellas barras comerciales utilizadas como insumo para el conformado de mallas (ATR 500 N) [6].

Para dar cumplimiento al objetivo se templaron intercríticamente barras de acero de 8 mm de diámetro del tipo AL 220 (0,09 %C), ADN 420 S (0,19 %C) y ATR 500 N (0,16 %C), en un rango de temperaturas entre 730 y 870 °C, con enfriamiento en agua. Los límites Ac₁ y Ac₃ se determinaron según [6]. Específicamente, en el caso de las barras ADN 420 S, se revinieron a 200 °C, durante 10 minutos y enfriamiento en horno con puerta abierta. Por otro lado, se evaluó el comportamiento de barras ATR 500 N tradicionalmente utilizadas en el conformado de mallas electrosoldadas, al mismo tiempo que todos los resultados fueron comparados con aquellos establecidos en la normativa vigente: Límite proporcional (Rp_{0,2}) mayor a 500 MPa, Resistencia a tracción (Rm) mayor a 550 MPa, Alargamiento (A) mayor a 6 % [7]. En cuanto a la relación óptima Rm/Rp, si bien no está especificada en la normativa, la bibliografía consultada establece un valor cercano a 2 como el más adecuado.

La evaluación mecánica se llevó a cabo mediante pruebas de microdureza (Hv1) con 1000 gf y 10 segundos de mantención (Microdurómetro Vickers DIGIMESS MHVD-1000 LCD), realizándose 5 improntas por muestra. Además, se realizaron ensayos de tracción en una Máquina Universal de Ensayos DIGIMESS de 600 kN de capacidad, determinándose $Rp_{0,2}$, Rm y A. Por otro lado, se cuantificó la fase martensítica (M%) según norma ASTM E562-02 [8].

Las barras ATR 500 N cumplieron con las propiedades mínimas establecidas según norma. En tanto que la relación Rm/Rp se encontró en el orden del 1,1; es decir, bastante por debajo de lo



reportado como óptimo en la bibliografía. La microdureza promedio Hv1 fue de 232. Los resultados obtenidos para las barras ADN 420 S, AL 220 y ATR sin tratar y tratadas pueden ser observados en la Tabla 1.

AL 220					ADN 429 S					ATR 500										
Probeta	Rpto: [MPs]	Kin [MPa]	Rm/Rp	A [94]		M	Probeta	(MPa)	Rm [MPa]	Rockp	A Pel		M	Probera	Rps.) (MPa)	Km [MPa]	RmiRp	A 1941	He)	M (54)
AL 220	343	460	1,34	21,7	128	-	ADN 420 S	529	612	1,16	17,4	158	-	ATR 500	709	784	1,11	6,9	232	-
AL 1730	437	693	1,59	14,4	217	7	ADN R 730	439	875	1,99	5,5	226	37	ATR1730	437	867	1,98	55	255	23
AL 1750	434	711	1,64	15,3	219	17	ADN R 750	495	858	1,73	6,1	240	42	ATR1750	452	881	1,95	7,5	289	30
AL 1770	420	713	1,70	13,9	220	22	ADN R 770	516	971	1.88	5,4	310	45	AIR1770	344	1023	1,88	5,3	314	41
AL.1790	429	719	1,68	11,6	229	22	ADN R 790	700	1139	1.63	4,7	353	72	ATR 1790	634	1044	1.65	2,7	323	53
AL 1810	431	727	1,69	12,1	228	30	ADN R 810	890	1245	1,40	3,3	394	86	ATR 1810	885	1198	1,49	2,0	385	74
AL 1830	464	757	1,63	11,1	231	31	ADN R 830	1061	1391	1,31	4,9	450	93	ATR 1830	989	1320	1,33	1,3	413	93
AL1850	528	756	1,43	6,7	238	42														
AL 1870	661	800	1,21	5,8	248	43	5													

Tabla 1. Resumen propiedades mecánicas y cuantificación de martensita

A partir de los tratamientos térmicos ejecutados sobre aceros al carbono tradicionales, se pudo obtener acero Dual Phase con distintos porcentajes de martensita. En consonancia con lo indicado en el diagrama de equilibrio Fe-Fe₃C, para los aceros AL 220 el rango intercrítico de tratamiento fue mayor debido a su menor contenido de carbono. Para los tres tipos de aceros tratados, se encontró que la Rp_{0,2} y la Rm aumentan con la temperatura de tratamiento térmico de austenización parcial, consistente con el incremento de la fracción martensítica. Por otro lado, para iguales temperaturas de autenización parcial este porcentaje aumentó con el contenido de carbono del acero, obteniéndose además un incremento en la dureza resultante. En cuanto a los requisitos establecidos por norma para el conformado de mallas electrosoldadas, se encontró que la probeta AL 850 alcanzó dichos requerimientos, mientras que la probeta ADN 750 obtuvo una Rp_{0.2} muy próxima a la normada. Asimismo, la relación Rm/Rp en ambos casos fue elevada, superándose los valores obtenidos en las barras ATR 500 N comerciales. Este fenómeno le confiere a las estructuras un amplio margen de seguridad desde el punto de vista resistente, reafirmando el alto coeficiente de endurecimiento por deformación característico de estos materiales. Al comparar los alargamientos obtenidos para las probetas ADN 770 Y ADN 830 puede observarse que éstos resultan similares, mientras que el porcentaje de martensita es sustancialmente mayor en la probeta tratada a mayor temperatura, dicho comportamiento puede ser atribuido al menor contenido de carbono de la martensita para la probeta tratada a 830 °C (valor cercano al límite Ac₃), lo que genera una menor dureza en esta fase, proporcionando buena ductilidad y, de este modo, una elongación mayor a la esperada [9].

Tal como se mencionó, la condición AL 850 fue la que mostró propiedades mecánicas acorde a la norma. Particularmente, el bajo contenido de carbono limita la necesidad de un tratamiento de revenido, al mismo tiempo que contribuye a un buen alargamiento con un porcentaje de martensita del orden del 58 %. Por último, en cuanto a las barras ATR 500 N tratadas, si bien la Rm fue superada en todos los casos, la $Rp_{0,2}$, en general aumentó en detrimento de la elongación, no alcanzando en ningún caso una combinación de requisitos acorde a los establecido por norma.

2. REFERENCIAS

Norma IRAM-IAS U500-502: Barras de acero laminadas en caliente, lisas y de sección circular para armadura en estructuras de hormigón. Argentina, 2004.

2. Norma IRAM-IAS U 500 207. Barras de acero conformadas de dureza natural soldables, para armadura en estructuras de hormigón, Argentina, 2004.

3. Norma IRAM-IAS U 500 528. Barras de acero conformadas de dureza natural, para armadura en estructuras de hormigón, Argentina, 2004.

4. Norma IRAM-IAS U 500 26. Alambres de acero para armadura en estructuras de hormigón, Argentina, 2016.

5. Kelesternur, O., Halidun Kelestemur M. & Yildiz, S, Improvement of Mechanical Properties of Reinforcing Steel Used in the Reinforced Concrete Structures, Journal of Iron and Steel Research International, 2009. 16 (3): p. 55-63.

6. ASM Handbook Committee, Heat Treating, ASM Handbook, Estados Unidos, 1991. Volumen4: p. 104.

7. Norma IRAM-IAS U 500 06. Mallas de alambres de acero soldados para armadura en estructuras de hormigón, Argentina, 2016.

8. ASTM 562. Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count, Estados Unidos, 2002.

9. Maffei, B., Salvatore, W., Valentini, R, Dual-phase steel rebars for high-ductile r.c. structures, Part 1: microstructural and



CARACTERIZACIÓN DE MADERA DE NUEVOS CLONES DE EUCALYPTUS: VARIACIÓN DEL PORCENTAJE DE DURAMEN Y DENSIDAD CON LA ALTURA DE FUSTE

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Christian Bulman ⁽¹⁾, Rosa Angela Winck ^(1,2), Diego Rolando Aquino ⁽¹⁾, Hugo Enrique Fassola ⁽¹⁾, Pablo Marcelo Stefani^{(3)*}

⁽¹⁾ Estación Experimental Agropecuaria (EEA), Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), Misiones, Argentina
 ⁽²⁾ Facultad de Ciencias Forestales (FCF), Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Eldorado, Misiones, Argentina.
 ⁽³⁾ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): pmstefan@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La industria maderera requiere nuevos materiales genéticos con propiedades diseñadas para usos específicos. En latifoliadas la proporción de duramen y la densidad son propiedades relevantes desde el punto de vista de su aplicación como madera aserrada o para la producción de celulosa. En el presente trabajo se determinó la densidad básica y % de duramen de cinco clones nuevos, dos puros de Eucalyptus grandis, (EG INTA 157 y EG INTA 36), dos híbridos de E. grandis x E. camaldulensis (GC INTA 24, GC INTA 27) y un híbrido de E. grandis x E. tereticornis (GT INTA 31) y su variación con la altura de fuste.

Todos los clones (de 11 años de edad) fueron obtenidos de un ensayo clonal ubicado en la localidad de Leandro N. Alem, Provincia de Misiones, Argentina.

Para la determinación de la densidad básica (Db) y el porcentaje de duramen (%D) se obtuvieron rodajas a los 0,10 m; 2,65 m y a los 5,50 m de la altura de fuste (h) de un total de 15 árboles (3 por clon). Sobre cada rodaja se estimó el área total de la rodaja y el área del duramen. El %D se determinó como el cociente entre el área de duramen sobre el área total multiplicado por cien. Sobre las mismas rodajas se obtuvieron probetas de 2 x 2 x 2 cm para determinar la Db según la norma IRAM 9544 (1973) identificando la posición en altura y árbol al cual pertenecen las muestras. Para el procesamiento de la información se utilizó el programa estadístico Infostat®. Los datos fueron analizados con modelos lineales generales y mixtos con nivel de significancia del 5%. Para la comparación de medias se utilizó el test DGC de Di Rienzo et al [1] ya que evita la superposición de medias y reduce la cantidad de grupos utilizando en todos los casos al árbol como variable de efecto aleatorio. Para el análisis del porcentaje de duramen (%D) y densidad básica (Db) se utilizaron clones, tipo de clones y altura de fuste (h) como variables de efecto fijo. Se analizaron los clones de manera independiente cuando se comparó entre alturas.

En la Tabla 1 se resumen los valores promedio de %D y Db para cada clon (%D(clon) y Db(clon)) y para diferentes alturas en un mismo clon (Db(h,clon) y %D(h, clon)). Al comparar las propiedades entre clones (Db(clon) y % D(clon)) se observaron para ambas propiedades diferencias significativas únicamente entre los clones híbridos (GC24, GC27, GT31) y los puros (EG157, Eg36). Es importante destacar que para la producción de celulosa se buscan clones con menor %D dado que facilita el proceso de blanqueo [2]. En cambio, para su uso de madera aserrada, valores de Db y % D elevados permiten obtener una mayor resistencia mecánica y durabilidad [3].

El %D (h, clon) no varió significativamente con la altura de fuste (p < 0.05) excepto para los clones híbridos de E. grandis x E. camaldulensis, (GC 24 y GC 27). Estos últimos presentaron para h = 5,50 m valores significativamente menores de %D (h, clon) respecto a las alturas 0,10 m y 2,65 m. No se observaron diferencias significativas en el valor de Db(h,clon) con la altura para



los clones híbridos (GC 24, GC 27, GT 31). En cambio, para los clones puros (EG 157 y EG 36) la densidad en la base es significativamente mayor que a alturas superiores.

Tabla 1. Porcentaje de duramen y densidad básica por clon (%D(clon) y Db(clon)) y por altura (h) para
cada clon (%D(h,clon) y Db(h,clon)), ± el desvío estándar. Letras distintas indican diferencia estadística
entre clones para las columnas %D(clon) y Db(clon) y diferencia entre alturas (h) por clon para las
columnas %D(h,clon) y Db(h,clon)

Clones	Db(clon)	%D(clon)	h	Dh (h. clon)	%D (h clop)
Ciones	Lo cuon)	70D(C1011)	[]	$L_{a} = m^{-3}$	70D (11, C1011)
	[g.cm ⁻]		[m]	[g.cm ⁻]	
			0,10	$0,39^{a} \pm 0,04$	72,7 ^a ±0,9
EG INTA 157	0,37ª ±0,07	72,9ª±1,9	2,65	0,36 ^b ±0,04	73,3°±2,9
			5,50	0,35 ^b ±0,04	72,6 ^a ±2,3
			0,10	$0,50^{a}\pm0,05$	68,3°±1,8
EG INTA 36	$0,46^{b}\pm0,08$	70,1ª±2,3	2,65	0,44 ^b ±0,04	71,3ª±3,0
			5,50	0,45 ^b ±0,04	70,6 ^a ±1,0
			0,10	0,52 ^a ±0,09	65,7 ^a ±3,7
GC INTA 24	0,50°±0,07	61,3 ^b ±5,1	2,65	$0,48^{a}\pm0,08$	62,9 ^a ±2,5
			5,50	$0,50^{a}\pm0,11$	55,4 ^b ±1,2
			0,10	0,53 ^a ±0,05	64,8°±5,2
GC INTA 27	$0,52^{\circ}\pm0,08$	62,3 ^b ±4,4	2,65	0,51 ^a ±0,09	64,0ª±2,9
			5,50	0,52ª±0,09	58,2 ^b ±1,4
			0,10	0,52 ^a ±0,08	60,4 ^a ±1,7
GT INTA 31	$0,52^{\circ}\pm0,07$	59,7 ^b ±1,9	2,65	0,52 ^a ±0,08	60,4ª±2,5
			5,50	0,52 ^a ±0,07	58,2ª±0,6

A partir del análisis de los resultados, se observa que los clones puros alcanzaron una proporción de duramen mayor que los híbridos, siendo interesantes desde el punto de vista de la producción de volumen de este tipo de tejido, aunque su densidad es menor, por lo que pueden destinarse para usos no estructurales como apariencia y mueblería. Sin embargo, aún está pendiente analizar sus propiedades mecánicas.

Los clones híbridos podrían ser aptos para la producción de celulosa debido al menor contenido de duramen lo que facilita el proceso de blanqueo, como así también para su uso como madera aserrada o tableros contrachapados de carácter estructural debido a su mayor densidad y homogeneidad en la altura.

Los autores agradecen al ANPCyT (PICT 2016-0445), INTA y CONICET (PIP 2021-0926) por el financiamiento.

2. REFERENCIAS

1. Di Rienzo, J. A., Guzmán A. W., and Casanoves F. A multiple-comparisons method based on the distribution of the root node distance of a binary tree. Journal of agricultural, biological, and environmental statistics. 2002 (7): p. 129-142.

2. Lachenbruch, B., Moore, J. R. & Evans, R. Radial variation in wood structure and function in woody plants, and hypotheses for its occurrence. In Size-and age-related changes in tree structure and function. Springer, Dordrecht 2011. p. 121-164

3. Tichi H, A., Gholamiyan, H., & Rezanezhad Divkolae, M. Changes in Biometric, Density, and Microscopic Features of Parrotia persica Trees in Longitudinal and Radial Directions of the Stem. BioResources 2021. 16(2): p. 3563-3574



Natalia Suárez^{(1)*}, Camilo Meyer⁽¹⁾, Silvina Regenhardt⁽¹⁾, Hernán Duarte⁽¹⁾, Cristina Inalbon⁽²⁾, Miguel Zanuttini⁽²⁾, Alberto Marchi⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, CONICET, Santa Fe, Argentina.

⁽²⁾ Instituto de Tecnología Celulósica (ITC), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): nsuarez@fiq.unl.edu.ar

1. RESUMEN

En la actualidad existe una gran variedad de materiales compuestos basados en madera como ser la madera terciada, los tableros de partículas, el MDF, entre otros, donde se utilizan resinas de fenol-formaldehído o urea-formaldehído como adhesivos de las fibras lignocelulósicas. Ambos adhesivos son de origen sintético, derivados del petróleo. Esto implica no solo el uso de un recurso natural no renovable, sino que también se contribuye a la profundización de la contaminación ambiental generada durante la disposición final de estos materiales debido a su muy baja biodegradabilidad. Además, hoy en día se propone evitar el uso de formaldehído, por considerarlo un compuesto de alta toxicidad y con propiedades cancerígenas [1].

De esta manera, se comenzó a darle más importancia a polímeros biobasados, entre los que se destaca la proteína de soja por ser biodegradable, fácilmente procesable y mostrar una elevada fuerza de adherencia.

Sin embargo, sus propiedades mecánicas y resistencia al agua deben ser mejoradas a través del entrecruzamiento de las cadenas de proteína [2]. Entre los entrecruzantes más utilizados se halla el glutaraldehído (GTA), el cual es muy efectivo para reaccionar con los grupos amino terminales presentes en la proteína en los residuos de lisina. Sin embargo, todavía no hay un total acuerdo en cómo ocurre este mecanismo de entrecruzamiento. El principal motivo de esto es la diversidad de especies presentes en el equilibrio del GTA, las que varían en función del pH, la concentración y la temperatura [3]. Por lo que los mecanismos de entrecruzamiento con proteínas dependen de las especies de GTA presentes en el equilibrio.

En este trabajo se presenta un estudio de la síntesis de adhesivos biobasados, en particular, aislado de proteína de soja (soy protein isolate - SPI) modificado a través de reacciones de entrecruzamiento con GTA.

El SPI se extrajo a partir de harina de soja (HS) mediante precipitación isoeléctrica [4]. Se partió de una suspensión de HS en agua a 60°C a la cual se le ajustó el pH a 9 con NaOH. Posteriormente, se adicionó HCl(dis) hasta alcanzar el punto isoeléctrico de las mismas a pH=4,5. A continuación, y mediante sucesivas etapas de concentración a baja temperatura, se obtuvo el SPI. Este último se combinó con una solución acuosa al 50% m/v de GTA de manera de variar la relación GTA/SPI entre 0 y 1 g GTA/ g SPI. Luego, se procedió al curado en estufa empleando el siguiente programa de temperatura: 24 h a 100°C, 18 h a 120°C y 24 h a 100°C. La caracterización fisicoquímica de las muestras de biopolímeros se realizó por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las especies en equilibrio del GTA a pH=4,5 y temperatura ambiente se determinaron mediante resonancia magnética nuclear (NMR).

En los espectros de FTIR (Figura 1) se observaron las tres señales características de las proteínas: amida I (tensión C=O, 1647 cm⁻¹), amida II (flexión N-H, 1631 cm⁻¹) y amida III (tensión C-N,



1234 cm⁻¹). Los espectros de NMR corroboraron la presencia de varios compuestos del GTA en equilibrio en medio ácido capaces de participar en el entrecruzamiento de las cadenas de proteína, en acuerdo con los cambios observados en los espectros FTIR de las muestras de SPI con entrecruzante. La especie predominante identificada por NMR es la cíclica oligomérica, seguida por la cíclica monomérica, cuyos grupos OH reaccionan con los grupos amino primarios de la lisina para dar lugar a la formación de aminas secundarias, lo que conduce a un aumento de la señal de tensión de N-H (3410 cm⁻¹, no mostrado en este trabajo). Esta reacción, además, produce la inserción de grupos éter, C-O-C, en la red del polímero entrecruzado, lo cual está de acuerdo con el incremento de la intensidad observado en la señal a 1053 cm⁻¹.

Por otro lado, los grupos carbonilo del GTA en su forma libre reaccionan con los grupos NH₂ de las proteínas para dar lugar a un enlace imina, C=N. Si bien esta señal se superpone con la de amida I, su presencia se confirmó debido al aumento de la relación amida I/amida II. Al aumentar la relación GTA/SPI, se observa un hombro en la señal amida I, aproximadamente a 1720 cm⁻¹, el cual se asignó a la presencia de GTA libre sin reaccionar. Mediante análisis por TGA se determinaron cuatro etapas de pérdida de masa para las muestras entrecruzadas con GTA, en los siguientes rangos: 25-130°C, 130-240°C, 240-370 °C y 370-530°C que corresponden a la pérdida de humedad, evaporación de GTA sin reaccionar, descomposición de las cadenas de proteína y degradación de especies formadas luego del entrecruzamiento, más estables que el esqueleto de la proteína, respectivamente.

Estos resultados permiten concluir que las reacciones de entrecruzamiento que ocurren en medio ácido dependen del tipo de interacción entre los grupos amino del SPI y las distintas especies del GTA presentes en el equilibrio. Se destaca además que la resistencia térmica del SPI aumenta con el entrecruzamiento con GTA.



Figura 1. Espectros de FTIR de muestras de SPI con distintas cantidades de GTA.

2. REFERENCIAS

1. Hemmilä V., Adamopoulos S., Karlsson O. and Kumar A. Development of sustainable bio-adhesives for engineered wood panels – A Review. RCS Advances, 2017.7(61): p. 38604-38630.

2. Song, F., Tang, D-L., Wang, X-L., and Wang, Y-Z. Biodegradable Soy Protein Isolate-Based Materials: A Review. Biomacromolecules, 2011. 12(10): p. 3369-3380.

3. Migneault, I., Dartiguenave, C., Bertrand, M. J. and Waldron, K. C. Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking. BioTechniques, 2004. 37(5): p. 790-802.

4. L'hocine, L., Boye, J. I., and Arcand, Y. Composition and Functional Properties of Soy Protein Isolates Prepared Using Alternative Defatting and Extraction Procedures. Journal of Food Science, 2006. 71(3): p. 137-145.



Alejandra Betancur^{(1)*}, Yeison Orozco^{(1),} Alex Lopera⁽²⁾, Claudia García⁽¹⁾

⁽¹⁾Grupo de Materiales Cerámicos y Vítreos, Escuela de Física, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia. ⁽²⁾Grupo de Nanoestructuras y Física Aplicada (NANOUPAR), Dirección Académica, Universidad Nacional de Colombia, La Paz, Colombia

*Correo Electrónico (autor de contacto): albetancurpa@unal.edu.co

1. RESUMEN

La hipertermia es una técnica que comenzó a emplearse a finales del siglo XX, con el objetivo de utilizar calor con fines biológicos [1]. Entre las aplicaciones más comunes de la hipertermia se encuentran la descongelación de tejidos en criogenia [2], tratamientos contra ciertos tipos de cáncer [1], análisis a la respuesta celular al calor [3], entre otros. La técnica consiste en generar calor por diversos mecanismos, entre los que se cuentan los magnéticos, tales como los de Neel y Brown, las corrientes de Eddie y las pérdidas por histéresis [4]. En general el mecanismo magnético se basa en la vibración tanto de los momentos magnéticos como de las partículas de un material magnético, el cual debe presentar un comportamiento superparamagnético, con el fin de evitar pérdidas energéticas en el proceso de generación de calor. Solo algunos materiales pueden presentar dicho comportamiento, entre los que se cuentan las nanopartículas de óxidos de hierro, también conocidos como SPIONs (Superparamagnetic iron oxides, por sus siglas en inglés). Entre estos, se ha demostrado que la respuesta de la ferrita de magnesio (MgFe₂O₄) ha sido una de las más satisfactorias para aplicación en hipertermia [5]. Sin embargo, el tipo de material no es el único parámetro crítico para esta aplicación. Son importantes también el tamaño de las nanopartículas (diámetro crítico), su estado de agregación y la compatibilidad biológica. La ruta de síntesis es fundamental para la obtención de estos materiales magnéticos y el control de los parámetros que los potencian para utilizarse en hipertermia. Diversas rutas de síntesis han sido utilizadas para la obtención de nanopartículas de ferrita de magnesio, dentro de las que se destaca la de combustión en solución [6]. Sin embargo, esta ruta se caracteriza por obtener materiales altamente agregados, los cuales no son adecuados para la aplicación en hipertermia, por lo que es indispensable realizar modificaciones a dicha ruta para mejorar esta característica. Se ha reportado que la adición de sales durante la síntesis por combustión en solución (combustión en solución asistido por sales fundidas), puede favorecer la desagregación y modificar algunas propiedades de las nanopartículas obtenidas [7]. En el presente trabajo se sintetizaron muestras de ferrita de magnesio con relación combustible oxidante fijo $[\phi]$ igual a 0.8 [8] y diversas cantidades de sal (Sin sal, proporción 1:2 de sal:ferrita de magnesio, y proporción 1:1 sal:ferrita de magnesio). El material obtenido se caracterizó mediante difracción de rayos X para conocer el efecto de la sal sobre las fases del material; microscopía electrónica de barrido, para conocer la morfología y homogeneidad; y microscopía electrónica de transmisión para conocer el tamaño de partícula obtenido y su estado de agregación. Se realizaron cálculos teóricos del tamaño de cristalito utilizando la ecuación de Scherrer y el plano (311) para la ferrita de magnesio, obteniendo tamaños de 21.07 nm para la muestra sin sal, 5.90 nm para la muestra con proporción 1:2 y 6.48 nm para la muestra con proporción 1:1, mostrando de esta manera, un claro efecto de la sal sobre las propiedades morfológicas de las nanopartículas obtenidas. Por otro lado, se realizaron pruebas de propiedades magnéticas en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM),



en el cual se pudo observar el comportamiento superparamagnético de las nanopartículas y la influencia de la sal sobre sus propiedades.



Figura 1. Resumen gráfico del proyecto.

2. REFERENCIAS

1. L. Gamarra et al., "Application of hyperthermia induced by superparamagnetic iron oxide nanoparticles in glioma treatment," International Journal of Nanomedicine, p. 591, Mar. 2011, doi: 10.2147/ijn.s14737.

2. N. Manuchehrabadi et al., "Improved tissue cryopreservation using inductive heating of magnetic nanoparticles." Science Translational Medicine, 2017, 9, eaah4586. doi: 10.1126/scitranslmed.aah4586.

3. W. C. Dewey, L. E. Hopwood, S. A. Sapareto, and L. E. Gerweck, "Cellular Responses to Combinations of Hyperthermia and Radiation 1." Radiology, 1977, 123, 463-74. doi: 10.1148/123.2.463.

4. I. M. Obaidat, B. Issa, and Y. Haik, "Magnetic properties of magnetic nanoparticles for efficient hyperthermia," Nanomaterials, vol. 5, no. 1. MDPIAG, pp. 63–89, Jan. 09, 2014. doi: 10.3390/nano5010063.

5. V. M. Khot, A. B. Salunkhe, N. D. Thorat, M. R. Phadatare, and S. H. Pawar, "Induction heating studies of combustion synthesized MgFe2O 4 nanoparticles for hyperthermia applications," Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 332, pp. 48–51, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.12.010.

6. P. Heidari and S. Masoudpanah, "Structural and magnetic properties of MgFe2O4 powders synthesized by solution combustion method: the effect of fuel type," Journal of Materials Research and Technology, vol. 9, no. 3, pp. 4469–4475, 2020.

7. Kimura, T., "Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders" In Advances in Ceramics: Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications, ed. C. Sikalidis, IntechOpen, London, 2011.

8. E.A. Chavarriaga, et al, "Gel combustion synthesis and magnetic properties of CoFe2O4, ZnFe2O4, and MgFe2O4 using 6-aminohexanoic acid as a new fuel," Journal of Magnetismand Magnetic Materials. 2020, 497, 166054. doi: https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166054



MAR DEL PLATA Del 2 al 6 de mayo de 2022

A.P. Gómez⁽¹⁾, A.L. Baruj⁽²⁾, M.T. Malachevsky^{(2)*}

⁽¹⁾Centro Atómico Bariloche, CNEA, InstitutoBalseiro, UNCuyo, S.C. de Bariloche, Argentina. (2) CONICET

*Correo Electrónico (autor de contacto): malache@cab.cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Los materiales celulares metálicos convencionales pueden absorber gran cantidad de energía debido a que se compactan de manera irreversible al deformarse plásticamente. La posibilidad de utilizar esponjas fabricadas con metales con memoria de forma permitiría extender el empleo de materiales celulares a solicitaciones dinámicas con alto nivel de deformaciones de manera reversible [1].

Para lograr buenas propiedades elásticas se necesita un material con tamaño de grano pequeño. Una forma de lograr esto es fabricando las esponjas por pulvimetalurgia empleando formadores de poros. Se eligen partículas de algún material y se mezclan con el metal en polvo o mezcla de metales si es una aleación. Luego se compacta por prensado y se sinteriza bajo la atmósfera adecuada para consolidar la esponja. Las partículas formadoras de poros son eliminadas por disolución o tratamiento térmico dejando un espacio vacío en su lugar, formando así una celda.

Presentamos un método para fabricar metales porosos de aleación memoria de forma de composición Cu-14Al-3Ni. Partiendo de polvos de Cu y Ni, y polvo o flakes de Al, se mezclan manualmente con un 1.5 % en peso de PVA+PVB como ligante para facilitar el prensado. Luego de secar la mezcla al aire, se incorpora bicarbonato de amonio como separadores, ajustando la porosidad resultante con la proporción que se agrega. Las muestras cilíndricas se prensan a 700 MPa y luego se sinterizan a 1000 °C en atmósfera de argón, previo efectuar un tratamiento térmico para eliminar el bicarbonato de amonio y el ligante. Una vez sinterizadas, las muestras se encapsulan en argón y se hace un tratamiento de solubilizado en fase β por 48 horas a 900 °C, seguido de un templado en agua para retener la fase con efecto memoria de forma. Las fases presentes en los distintos casos se identificaron mediante difracción de rayos x, siendo las fases martensíticas 18R y 2H las mayoritarias en todos los casos. La morfología de ambas fases se observó en las muestras pulidas en el microscopio de barrido: una forma acicular para la fase 18R y placas más anchas para la 2H. Además se observó que el tamaño de grano medio es del orden de los 20 µm, mucho menor que el que se logra por métodos de fundición [2].

Las transformaciones directa e inversa desde martensita a austenita se evaluaron mediante mediciones de DSC efectuadas a 5 °C/min en atmósfera de argón. La temperatura de transformación de la martensita está influenciada no solo por la composición particular de la aleación sino también por la presencia de segundas fases [3]. Dado que la superficie de los polvos metálicos está recubierta de óxido, se espera que en las muestras existan segundas fases de estos óxidos o combinaciones de los mismos. Estas fases no se detectaron por difracción de rayos x ya que se encuentran en cantidades por debajo del límite de detección.

Esto podría explicar la observación de temperaturas de transformación martensítica mayores que las esperadas para la composición estudiada.

La caracterización estructural de las muestras de metal poroso se efectuó mediante tomografía de rayos x, utilizando un tomógrafo X-Radia Micro XCT-200. Esto permitió observar mediante



reconstrucción volumétrica que el uso de Al en flakes facilita el prensado y posterior sinterizado permitiendo la obtención de cuerpos porosos sin grietas que perjudiquen las propiedades mecánicas. Las celdas presentan una forma irregular similar a la del polvo de bicarbonato de amonio y se encuentran distribuidas en forma homogénea por el material. Mediante procesamiento de imágenes tomográficas se determinó la porosidad y distribución de tamaños de poros para muestras con diferentes proporciones de separadores.

Se seleccionaron 3 tipos de muestras: una con la porosidad intrínseca propia de un proceso de sinterizado, fabricada sin agregar bicarbonato de amonio, otra con una porosidad de 40% y otra de 50%. Realizamos ensayos de compresión uniaxial a una velocidad de 0.1 mm/min para tener una primera caracterización de las diferencias en el comportamiento mecánico de las muestras con la porosidad. La muestra sin porosidad agregada presenta fluencia en dos pasos, típico de los materiales con memoria de forma. El primer punto de inflexión corresponde a la reorientación de la martensita y el segundo al inicio de la deformación plástica.

En el caso de las muestras porosas, las celdas no interfieren con el movimiento de las interfases entre las martensitas y la fluencia en dos pasos no está tan marcada. Ambas muestras porosas presentan un plateau de deformación típico de las esponjas metálicas, aumentando su deformación a una tensión constante, superpuesto al efecto memoria de forma. Se evaluó la formación de grietas durante la compresión comparando slices tomográficas obtenidas antes y después del ensayo. Se discuten los resultados obtenidos.



Figura 1. Tomografía de rayos x de una muestra con porosidad del 40%: a) reconstrucción volumétrica; b) segmentación de poros para evaluar la porosidad.

2. REFERENCIAS

1. Duerig T.W., Melton K.N., Stockel D., Wayman C.M., Engineering Aspects of Shape memory alloys, Butterworth-Heinemann Ltd., London, 1990.

2. Bertolino, G., Gruttadauria, A., Arneodo Larochette, P., Castrodeza, E.M., Baruj, A., Troiani, H.E., Cyclic pseudoelastic behavior and energy dissipation in as-cast Cu-Zn-Al foams of different densities. Intermetallics, 2011.19: p. 577–585.

3. Desai S., Temple Reeve S., Vishnu K.G., Strachan A., Tuning martensitic transformations via coherent second phases in nanolaminates using free energy landscape engineering. Journal of Applied Physics, 2020.127: p. 125112.



VALORIZACION DE RESIDUOS DEL AGRO: MEZCLAS DE PROTEÍNA DE SOJA CON ALMIDÓN DE MANDIOCA PARA APLICACIONES EN ENVASADO DE ALIMENTOS

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Laura Ribba^(1,2), Oswaldo Ochoa-Yepes⁽³⁾, Edgar Darío Diaz Diaz⁽⁴⁾, Ayelen Santos⁽¹⁾, Patricia Eisenberg⁽⁵⁾, Lucía Famá^(1,4), Adriana Mauri⁽³⁾, Silvia Goyanes^{(1,4)*}

⁽¹⁾ Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física, Buenos Aires, Argentina. ⁽²⁾ INTI, CONICET, Dirección de Materiales Avanzados, Áreas del Conocimiento, San Martín, Provincia de Buenos Aires,

Argentina.

⁽³⁾ Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA, CONICET-UNLP-CIC), La Plata, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

⁽⁴⁾ CONICET - Universidad de Buenos Aires, Instituto de Física de Buenos Aires - CONICET (IFIBA), Buenos Aires, Argentina.

⁽⁵⁾ Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): goyanes@df.uba.ar

1. RESUMEN

En las últimas décadas, diferentes proteínas tanto de origen animal como de origen vegetal han sido estudiadas por su capacidad de formar películas comestibles y/o biodegradables [1]. Las llamadas "agroproteínas" son especialmente atractivas ya que poseen un menor costo de producción por ser extraídas de recursos agropecuarios renovables o de subproductos industriales. Dentro de este grupo, las proteínas de soja se destacan gracias a su alto valor nutricional, contenido de aminoácidos esenciales y excelentes propiedades funcionales [2]. Además, dentro de los cultivos argentinos, la soja se lleva el protagonismo, ocupando en 2019 más del 60% del total del área sembrada del país [3], y sus proteínas pueden extraerse de la torta residual de la industria aceitera, usado principalmente para alimentación animal.

La obtención de películas de soja ha sido ampliamente estudiada a nivel de laboratorio. En general, los materiales obtenidos presentan mejores susceptibilidades a la humedad que las películas de polisacáridos. Sin embargo, su procesamiento por técnicas industriales como la extrusión es altamente complejo debido a sus características estructurales. Con el objetivo de mejorar la procesabilidad del SPI, se pueden desarrollar mezclas de la proteína con otros polímeros renovables, comestibles y biodegradables, como el almidón. Estas mezclas traen la ventaja extra de reducir el costo del material, ya que son materias primas de mucho menor costo.

En este trabajo se propuso desarrollar materiales a partir de mezclas de almidón de mandioca y SPI: agua : glicerol (usados como como plastificantes) en proporciones 60:20:20. Para ello se utilizaron las siguientes proporciones de SPI y almidón: 20:80, 25:75 y 50:50. Estas mezclas fueron preparadas, condicionadas, extrudidas, termoformadas y estabilizadas siguiendo otros trabajos reportados por el grupo [4].

Todas las películas obtenidas mostraron una apariencia homogénea. A simple vista se notó que a mayor contenido de soja las películas tomaban un color amarillento más intenso. Si bien la transparencia es una propiedad deseable en el envasado de alimentos, cuando estos pueden sufrir oxidación, una baja transparencia logra disminuir la fotooxidación producida por la luz. Mediante espectroscopía UV-Vis se demostró que las muestras poseían un efecto de blindaje al UV, siendo este mas marcado cuanto mayor era el contenido de proteína, mostrando su potencial aplicación para envases de alimentos que pueden sufrir oxidación de lípidos.

Por otro lado, se evaluaron las propiedades mecánicas encontrando que, mientras que la tensión a rotura de los materiales con 20, 25 y 50 % de proteína no mostró diferencias significativas, la



elongación a rotura decreció con el contenido de SPI. Este efecto se puede atribuir al entrecruzamiento que ocurre entre las proteínas y el almidón [5], lo que limita el movimiento de las cadenas, y por ende disminuye la elongación del material. Indicios de entrecruzamiento entre la soja y el almidón se observaron en los espectros FTIR.

Muestra	Tensión a rotura	Elongación a
SPI:almidón	(MPa)	rotura (%)
20:80	$2,9 \pm 0,5$	28 ± 7
25:75	$2,6 \pm 0,6$	23 ± 2
50:50	$2,4 \pm 0,4$	15 ± 3

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los materiales desarrollados.

En conclusión, en este trabajo se demuestra que es posible obtener materiales compuestos de proteína de soja y almidón por extrusión, acercando la posibilidad de producción de estos materiales a nivel industrial para un futuro uso en el envasado de alimentos y en agricultura.

2. REFERENCIAS

1. Mohamed, S. A., El-Sakhawy, M., and El-Sakhawy, M. A. M., Polysaccharides, protein and lipid-based natural edible films in food packaging: A review. Carbohydrate Polymers, 2020. 238, p.116178.

2. Alibhai, Z., Mondor, M., Christine Moresoli, C., and Lamarche, F., Production of soy protein concentrates/isolates: traditional and membrane technologies. Desalination, 2006. 191, p.351–358.

3. González, A., and Alvarez Igarzabal, C. I., Utilización de proteínas de soja para la obtención de biomateriales. Galeón, 2019. p.11-30

4. Ceballos, R. L., Ochoa-Yepes, O., Goyanes, S., Bernal, C., and Famá, L. Effect of yerba mate extract on the performance of starch films obtained by extrusion and compression molding as active and smart packaging. Carbohydrate Polymers, 2020. 244, p.116495.

5. Ochoa-Yepes, O., Di Giogio, L., Goyanes, S., Mauri, A., and Famá, L., Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. Carbohydrate polymers, 2019. 208, p.221-231.



FACTOR DE EFECTIVIDAD: UNA REVISIÓN NECESARIA PARA LA CORRECTA EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE CATALIZADORES

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Claudia Bidabehere^{(1)*}, Juan Rafael García⁽²⁾, Ulises Sedrán⁽²⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, CONICET, Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): cmbidabe@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Muchas reacciones industriales ocurren ante la presencia de catalizadores sólidos porosos. Además de la caracterización de sus propiedades físicas y químicas, es de interés determinar su actividad catalítica efectiva, la que es afectada por la forma y tamaño de los poros y de las partículas, además de otros factores.

La Figura 1 muestra un esquema simplificado de un poro. El reactivo ingresa atravesando la capa límite, con velocidad caracterizada por el coeficiente de transferencia (k_{film}); en el volumen de poros puede difundir en la fase fluida, adsorberse, desorberse y reaccionar en la superficie, con velocidades determinadas por las constantes intrínsecas k, k' y k_s. Los parámetros cinéticos mencionados, los de transporte y los de equilibrio de adsorción que determinan la dependencia de la concentración de la especie inmovilizada Q con la de la fase fluida (en sistemas diluidos, la constante de Henry es K=Q/C) definen la eficiencia del catalizador. De ahí la importancia de su determinación experimental, dado su impacto sobre el diseño y performance de reactores. La resistencia difusiva a la transferencia de masa hace que, en un sistema isotérmico, la velocidad observada sea inferior a la que se tendría si ocurriera a la concentración del reactivo en la fase fluida. Esta disminución de la actividad catalítica será mayor cuanto mayor sea el tamaño de las partículas de catalizador, lo que en situaciones prácticas sólo puede modificarse dentro de ciertos límites.



Figura 1. Esquema simplificado de un poro

El factor de efectividad (EF) se define como la relación entre la velocidad observada y aquella que existiría si no hubiese resistencias a la TM. De acuerdo al enfoque clásico, que asume que los perfiles de concentración en la partícula alcanzan el estado estacionario, este factor (SSEF) depende, cuando la resistencia externa a la TM es despreciable, de las constantes cinéticas, del equilibrio de adsorción y de la velocidad de difusión en el interior de la partícula, parámetros constitutivos del número adimensional conocido como Módulo de Thiele (ThM) [1]. Recientemente se ha desarrollado un factor de efectividad válido también para condiciones tales



Aunque el concepto del factor de efectividad es ampliamente empleado en la caracterización de catalizadores y en el diseño de reactores, hay en la literatura inconsistencias en resultados obtenidos por diferentes autores con sistemas muy similares. Posiblemente son debidas a discrepancias en la interpretación física atribuida a los parámetros involucrados en los cálculos, a suposiciones no verificadas tanto en lo referido a la dinámica de la partícula (si se ha alcanzado o no el estado estacionario) y a que los modelos empleados consideran tamaño uniforme para las partículas, entre otros aspectos. Sin embargo, esto último sólo puede lograrse en la práctica mediante métodos específicos de síntesis o separación, por ejemplo, por tamizado. En general esto no es posible y la dispersión de la distribución de tamaño de partículas es alta, conduciendo a errores en el cálculo del EF y en la determinación de parámetros del sistema.

En este trabajo se señalan consideraciones a tener en cuenta sobre el significado físico de los términos involucrados en el módulo ThM, sobre la importancia de verificar el estado estacionario y sobre un criterio para la selección de la carga del catalizador en los ensayos. Además, se determina el efecto de una distribución de tamaños de partículas no uniforme sobre la actividad y efectividad catalíticas para casos en que la resistencia difusiva en la película externa a las partículas no es despreciable. Este enfoque resulta útil por aclarar aspectos a tener en cuenta, como asignar una adecuada interpretación física a los parámetros de equilibrio y cinéticos obtenidos, para permitir así una extrapolación de los resultados y predecir de manera correcta el funcionamiento de reactores a escala mayor. También extiende el empleo de modelos desarrollados para partículas de tamaño uniforme a catalizadores reales cuya distribución de tamaño de partícula pueda tener una dispersión alta.

2. REFERENCIAS

1. Thiele, J., Relation between Catalytic activity and size of particle. Ind. Eng. Chem. 1939. 31, 7: p. 916-920.

2. Bidabehere, C.M., García, J.R., Sedrán, U. Transient effectiveness factors in the dynamic analysis of heterogeneous reactors with porous catalyst particles, Chem.Eng. Sci. 2015. 137, p. 293-300.

3. Bidabehere, C.M., García, J.R., Sedrán, U. Transient effectiveness factor. Simultaneous determination of kinetic, diffusion and adsorption equilibrium parameters in porous catalyst particles under diffusion control conditions. Chem. Eng. Journal. 2018. 345, p. 196-208.

4. García, J.R., Bidabehere, C.M., Sedran, U. Non-uniform size of catalyst particles. Impact on the effectiveness factor and the determination of kinetic parameters, Chemical Engineering Journal. 2020. 396:p. 124994.



RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS AUTOREPARABLES BASADOS EN NANOPARTICULAS CORE SHELL Zn@ZnO

C. Quezada ⁽¹⁾, J. Ramírez ⁽¹⁾, D. Rojas ⁽¹⁾, M. Meléndrez ^{(1)*}

¹ Grupo Interdisciplinario de Nanocompuestos Avanzados (GINA). Departamento de Ingeniería de Materiales (DIMAT), Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

*Correo Electrónico (autor de contacto): camila.quezada2@gmail.com

1. RESUMEN

La corrosión de los materiales metálicos provoca un gran número de accidentes industriales, poniendo en peligro la salud y seguridad de las personas, además de contaminar el medio ambiente y generar gastos de recurso, estimado una pérdida anual por corrosión que ronda el 3 y 5% del PIB de los países[1]. El acero al carbono es uno de los materiales de ingeniería más utilizados, debido a sus propiedades de resistencia, robustez mecánica y buena conductividad, pero es un metal reactivo, que se corroe fácilmente en un ambiente húmedo. Para aminorar la corrosión se han desarrollados diferentes métodos que incluyen protección catódica, aniónica[2] y la aplicación de recubrimientos anticorrosivos, destacando los superhidrofóbico[3]. La protección catódica se basa en los principios electroquímicos, que al utilizar un ánodo de sacrificio este libera electrones al medio para ser consumido generando una reacción de óxido reducción[4]. La implementación de metales galvánicos como ánodo de sacrificios en recubrimientos han generado una protección contra la corrosión de manera sinérgica[5]. Por lo que, en esta investigación se desarrolló un recubrimiento super hidrofóbico, con protección catódica utilizando Zinc metálico (Zn) de 45 mm y nanopartículas oxido de Zinc (ZnO) que fueron encapsulados con ácido esteárico y vinil triclorosilano para ser aplicado en recubrimientos a base de resina epóxica. Inicialmente se evaluó la encapsulación del ZnO con ácido esteárico mediante reacción acuosa, como se muestra en la figura (1A). Se tomaron alícuotas a cada 2 horas de la mezcla de reacción y se midieron por espectrofotometría UV-Visible, microscopía de fuerza atómica (figura 1B) y espectroscopía Raman. Dando como resultado que la encapsulación efectiva se alcanzó a las 6 horas de reacción. La misma metodología fue aplicada para el Zn el cual fue caracterizado por las mismas técnicas mencionadas anteriormente. Los productos de reacción fueron aplicados en una pintura epóxica y se midieron los ángulos del contacto e impedancia para verificar la superhidrofobia del recubriendo como la protección a la corrosión respectivamente.



Figura 1. A) proceso de encapsulación del ZnO con ácido esteárico. B) Caracterización morfológica por microscopia de fuerza atómica sin contacto.

2. REFERENCIAS

[1] N. K. Gupta, C. Verma, R. Salghi, H. Lgaz, A. K. Mukherjee, and M. A. Quraishi, "New phosphonate based corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid useful for industrial pickling processes: experimental and theoretical approach," New J. Chem., vol. 41, no. 21, pp. 13114–13129, 2017, doi: 10.1039/C7NJ01431G.

[2] P. Deshpande, A. Kolekar, A. Bhopale, A. Kalendova, and M. Kohl, "Impressed current cathodic protection (ICCP) of mild steel in association with zinc based paint coating," Mater. Today Proc., vol. 50, pp. 1660–1665, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.145.

[3] M. Kendig and D. J. Mills, "An historical perspective on the corrosion protection by paints," Prog. Org. Coatings, vol. 102, pp. 53–59, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.044.

[4] D. K. Kamde, K. Manickam, R. G. Pillai, and G. Sergi, "Long-term performance of galvanic anodes for the protection of steel reinforced concrete structures," J. Build. Eng., vol. 42, p. 103049, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103049.

[5] O. Abootalebi, A. Kermanpur, M. R. Shishesaz, and M. A. Golozar, "Optimizing the electrode position in sacrificial anode cathodic protection systems using boundary element method," Corros. Sci., vol. 52, no. 3, pp. 678–687, 2010, doi: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.025.



MAR DEL PLATA Del 2 al 6 de mayo de 2022

Milagros Otegui Alexenicer⁽¹⁾, Fernando Ivorra⁽¹⁾, Vanesa Fuchs⁽¹⁾, Carla di Luca⁽¹⁾, Paola Massa⁽¹⁾*

⁽¹⁾Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): pamassa@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Las tierras de diatomeas son rocas sedimentarias con alto contenido de silicio que, por sus propiedades fisicoquímicas, poseen gran variedad de aplicaciones industriales, principalmente como ayudas filtrantes, abrasivas, adsorbentes, aislantes térmicas o incluso como insecticidas mecánicos. Denominaremos tierras de diatomeas gastadas (TDG) a los residuos provenientes de las operaciones de filtrado de bebidas consumibles (principalmente cerveza), que consisten en materiales porosos con alto contenido de dióxido de silicio, óxido de aluminio y materia orgánica. La industria cervecera, de fuerte desarrollo local, produce un gran volumen de lodos residuales cuya disposición final es un problema ambiental aún no resuelto.

Las investigaciones sobre reutilización de las TDG son todavía escasas [1] aunque se ha observado un interés creciente por su aprovechamiento para desarrollar materiales y/o procesos más sostenibles. En este contexto, nos hemos propuesto reutilizar TDG para la preparación de materiales con propiedades adsorbentes y/o catalíticas, tales como zeolitas de interés comercial. En este trabajo reportamos los resultados obtenidos a partir de lodos provistos por la empresa Milton S.A. utilizados como fuente de sílice.

Como parte del proceso investigado, las TDG fueron tratadas, en primera instancia, en una secuencia de secado en estufa y calcinación, para remover la humedad y materia orgánica. En función del análisis termogravimétrico (ATG) del material de partida, se seleccionó una temperatura de 550 °C para calcinar las muestras. De acuerdo con el análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) se confirmó el alto contenido silíceo del material de partida (SiO₂: 90,8%; Al₂O₃: 4,9%). El material también se analizó por difracción de rayos X (DRX), verificándose que el residuo se compone principalmente de SiO₂ cristalina (fase cristobalita). La solubilidad de estas fases cristalinas de la sílice resulta significativamente menor que la de la sílice amorfa, lo que agrega un grado mayor de complejidad a la síntesis.

La etapa posterior consistió en la activación del material tratado para favorecer la disolución, seguida de su zeolitización. Se seleccionó la estrategia de síntesis hidrotérmica con agregado de sulfato de aluminio (hasta alcanzar una proporción molar de $SiO_2/Al_2O_3=11$), con alcalinidad controlada ($Na_2O/SiO_2=0.9$; $H_2O/Na_2O=40$) en un reactor autoclave a presión autógena. De acuerdo con la bibliografía relevada, estas proporciones permitirían direccionar la síntesis hacia la formación de faujasita o gismondina [2]. Como parte de esta instancia de la investigación, se exploraron las siguientes condiciones de trabajo: la aplicación de pre-tratamientos de activación (4-24 h y 20-70 °C) y el tiempo y temperatura de cristalización en estufa (4-24 h y 100 °C). En general pudo comprobarse la desaparición de los picos de cristobalita, y la formación preferencial de zeolitas tipo gismondina (NaP), según se muestra en la Fig. 1-a, para las muestras Ay B.

En función de los resultados de DRX y de microscopía de barrido (SEM) presentados en la Fig. 1, la activación a 70 °C permitiría mejorar las propiedades de los sólidos obtenidos, con mayor



En cuanto a la aplicación de 3 minutos de microondas o de ultrasonido durante la activación estos procedimientos no indujeron cambios significativos en los resultados.

Paralelamente, se ensayó una estrategia de síntesis alternativa, basada en el procedimiento de Hartman [3], que consistió en realizar una activación de 3 horas a 60 °C, y la cristalización posterior, de 22 h en estufa a 80 °C. Este procedimiento permitió obtener un producto asignado mayoritariamente a fase NaP1, con morfología de cristales esferoidales, compatibles con la presencia de esta fase.

De las variables estudiadas, las más críticas resultarían el tiempo y la temperatura de cristalización.

Sobre la base de estos resultados, continuamos optimizando los principales parámetros de síntesis con el fin de priorizar la formación de zeolitas de mayor interés comercial tales como LTA, FAU X o Y, y mejorar también la reproducibilidad, el rendimiento y la pureza de los sólidos obtenidos.



Figura 1. a) DRX de tierras de diatomeas gastadas (TDG) y las muestras sintetizadas. *Muestra A: 8h de envejecimiento a 20°C y 16h de reactor autoclave a 100°C. Muestra B: 4h de activación a 70°C y 24h de reactor autoclave a 100°C. b)* SEM de la Muestra B (fase NaP).

2. REFERENCIAS

1. Stafin, G., Grzebielucka, E.C., Masetto Antunes, S.R., Ferreira Borges, C.P., Chaves de Andrade, A.V., Aparecida Alves, S. y Ferreira de Souza, E.C. Synthesis of zeolites from residual diatomite using a microwave-assisted hydrothermal method. Waste Management, 2021. 126: p. 853-860.

2. García Mendoza, J. Synthesis and applications of low silica zeolites from Bolivian clay and diatomaceous earth. Tesis doctoral. Luleå University of Technology, Suiza, 2017.

3. Hartmann, A., Petrov, V., Buhl, J., Rübner, K., Lindemann, M., Prinz, C. y Zimathies, A. Zeolite Synthesis under Insertion of Silica Rich Filtration Residues from Industrial Wastewater Reconditioning. Advances in Chemical Engineering and Science, 2014. 4: p. 120-134.



Carlos Monzón^{(1)*}, Karen Navarro⁽¹⁾, Sebastián García⁽²⁾, Juan De Paoli⁽¹⁾ y Martín Patrito⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), Universidad Nacional de Córdoba, CONICET, Córdoba, Argentina
⁽²⁾ Instituto de Física Enrique Faviola (IFEG), CONICET, Córdoba, Argentina

* carlos.monzon.somazzi@gmail.com

1. RESUMEN

Los dicalcogenuros de metales de transición (DMT) son materiales cuya fórmula general es MX_2 , donde M es un metal de transición como molibdeno o tungsteno, mientras que X se refiere a calcógenos tales como azufre, selenio o telurio. En su estructura, cada átomo metálico M se encuentra coordinado a 6 calcógenos X por una fuerte unión covalente formando capas bidimensionales, que se apilan por interacciones de Van Der Waals. Estas interacciones débiles confieren a los DMT la capacidad de formar nanomateriales bidimensionales, lo que les brinda propiedades particulares que los diferencian del material masivo [1].

Esta capacidad de modificar sus propiedades con el numero de capas, como así también su elevada relación superficie/volumen, y su potencial biocompatibilidad, ha colocado a los DMT como sustratos prometedores para la detección de compuestos químicos y biológicos vía SERS, es decir, sustratos que logren incrementar la respuesta espectroscópica Raman de un dado analito, mediante fenómenos de superficie [2].

Dentro de esta familia, el MoS₂ reviste especial interés debido a su gran estabilidad en medios ácidos y básicos y a su potencial implementación en diversas áreas [3,4]. En cuanto a su aplicación como sustrato en SERS, en 2014 se reportó por primera vez que tras someter a películas delgadas de MoS₂ a un tratamiento con plasma de Argón u Oxígeno, fue posible incrementar notablemente la intensidad de las señales Raman de la Rodamina 6G (R6G) [5]. Y desde entonces, se ha tratado de estudiar distintas formas de optimizar la actividad SERS de estos sustratos. Al respecto, se encontró que es posible incrementar la respuesta espectroscópica de la R6G al disminuir el número de capas [6], favorecer el crecimiento vertical de los cristales de MoS₂[7], mediante tratamientos térmicos [8,9], con UV-Ozono [10], a través de la aplicación de pulsos con un láser de femtosegundos [11], etc. Sin embargo, muchos de estos trabajos se han centrado en la modificación del MoS₂ una vez obtenido, ya sea por exfoliación del material cristalino, o mediante métodos sintéticos que carecen de control en el espesor y uniformidad a gran escala. En este contexto, para proyectar una futura aplicación a gran escala del MoS₂ como sustrato SERS, es necesario en primera instancia escoger el método de síntesis más adecuado, luego, estudiar el efecto de los parámetros sintéticos que permitan optimizar su función, y posteriormente estudiar las propiedades del material con los fines de encontrar una correlación estructura-propiedad-actividad.

Por esta razón, en este trabajo se estudió el efecto de la temperatura de síntesis en las propiedades ópticas, el espesor y la textura del MoS_2 obtenido a partir de la sulfurización de películas predepositadas de Mo sobre SiO_2 , y se evaluó su impacto en la actividad SERS para la detección de Rodamina 6G. Se sulfurizaron películas de 1nm de Mo en el rango de 400-900°C y se caracterizaron mediante elipsometría espectroscópica, espectroscopía Raman, SEM y AFM.

Se encontró que el aumento en la temperatura de síntesis produce incremento en la amplitud de los picos excitonicos en la función dieléctrica, lo cual se atribuye a una mayor cristalinidad del MoS₂, corroborado por Raman y AFM. Mediante SEM se observó que a temperaturas bajas se



obtuvo una alta proporción de cristales verticalmente orientados respecto al sustrato, mientras que a temperaturas altas estos cristales se encuentran acostados, resultado que se condice con los cambios en los espesores elipsométricos efectivos de MoS_2 . Por último, se observó que todas las muestras presentaron excelentes incrementos en la respuesta espectroscópica con respecto al sustrato de SiO_2/Si previo a la síntesis de MoS_2 (Figura 1.a), y se encontró que existe una temperatura en la cual la amplificación de la señal Raman es máxima. Al evaluar su respuesta a concentraciones más diluidas, se obtuvo una señal apreciable incluso a una concentración de R6G de $5x10^{-8}M$ (Figura 1.b).

Nuestro trabajo muestra cómo es posible controlar las propiedades del MoS_2 sintetizado como así también la orientación de sus cristales mediante la temperatura de síntesis, y aporta un método sencillo de optimizar la respuesta espectroscópica SERS del MoS_2 mediante parámetros sintéticos, en un esquema de síntesis robusto, que emerge por su capacidad de implementación a gran escala.



Figura 1. a) Espectros Raman de SiO₂/Si y MoS₂ sintetizado a diferentes temperaturas, luego de inmersión en solución de R6G $5x10^{-5}$ M. *b)* Espectros Raman para muestra MoS₂ sintetizada a 700°C luego de inmersión a distintas concentraciones de R6G.

2. REFERENCIAS

1. Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O. V., & Kis, A., 2D transition metal dichalcogenides. Nature Reviews Materials, 2017. 2(8): p. 1-15.

2. Karthick Kannan, P., Shankar, P., Blackman, C., & Chung, C. H., Recent advances in 2D inorganic nanomaterials for SERS sensing. Advanced Materials, 2019. 31(34): p. 1803432.

3. Mueller, T., & Malic, E., Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. npj 2D Materials and Applications, 2018. 2(1): p. 1-12.

4. Gupta, D., Chauhan, V., & Kumar, R., A comprehensive review on synthesis and applications of molybdenum disulfide (MoS2) material: Past and recent developments. Inorganic Chemistry Communications, 2020. 121: p. 108200.

5. Sun, L., Hu, H., Zhan, D., Yan, J., Liu, L., Teguh, J. S., ... & Shen, Z., Plasma modified MoS2 nanoflakes for surface enhanced Raman scattering. small, 2014. 10(6): p. 1090-1095.

6. Lee, Y., Kim, H., Lee, J., Yu, S. H., Hwang, E., Lee, C., ... & Cho, J. H., Enhanced Raman scattering of rhodamine 6G films on two-dimensional transition metal dichalcogenides correlated to photoinduced charge transfer. Chemistry of Materials, 2016. 28(1): p. 180-187.

7. Majee, B. P., Srivastava, V., & Mishra, A. K., Surface-enhanced Raman scattering detection based on an interconnected network of vertically oriented semiconducting few-layer MoS2 nanosheets. ACS Applied Nano Materials, 2020. 3(5): p. 4851-4858.

8. Zheng, Z., Cong, S., Gong, W., Xuan, J., Li, G., Lu, W., ... & Zhao, Z., Semiconductor SERS enhancement enabled by oxygen incorporation. Nature communications, 2017. 8(1): p. 1-10.

9. Yan, D., Qiu, W., Chen, X., Liu, L., Lai, Y., Meng, Z., ... & Zhan, D., Achieving high-performance surface-enhanced Raman scattering through one-step thermal treatment of bulk MoS2. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. 122(26): p. 14467-14473.

10. Hou, X., Lin, Q., Wei, Y., Hao, Q., Ni, Z., & Qiu, T., Surface-enhanced Raman scattering monitoring of oxidation states in defect-engineered two-dimensional transition metal dichalcogenides. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020. 11(19): p. 7981-7987.

11. Zuo, P., Jiang, L., Li, X., Ran, P., Li, B., Song, A., ... & Lu, Y., Enhancing charge transfer with foreign molecules through femtosecond laser induced MoS2 defect sites for photoluminescence control and SERS enhancement. Nanoscale, 2019. 11(2): p. 485-494.



MAR DEL PLATA

GENERACIÓN DE NUEVOS CATALIZADORES DE BAJO COSTO: EMPLEO DE BIOCARBON DERIVADO DE YERBA MATE COMBINADO CON NANOMATERIALES DE ÓXIDOS METÁLICOS

Florencia Bernassani ^{(1,2)*}, Marcela Cáceres-Wenzel ^(1,2), Edward Gomez-Delgado ⁽³⁾, Federico Figueredo ^(1,2), María Jesús Gonzalez-Pabon ^(1,2,5), Gisel Nunell ⁽³⁾, Julio Fuchs ^(1,2), Ana Lea Cukierman ^(3,4), Pablo Bonelli ⁽³⁾, Eduardo Cortón ^(1,2)

⁽¹⁾ Laboratorio de Biosensores y Bioanálisis (LABB). Instituto de Química Biológica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales IQUIBICEN, CONICET. Universidad de Buenos Aires. Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Dpto. de Química Biológica, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ PINMATE Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materia Prima y Energía, Instituto de Tecnología de Alimentos y Procesos Químicos ITAPROQ, CONICET. Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias

Exactas y Naturales, Depto. de Industrias. Buenos Aires, Argentina.

⁽⁴⁾Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Depto. De Tecnología Farmacéutica, Cátedra de Tecnología Farmacéutica II. Buenos Aires, Argentina.

⁽⁵⁾ Lugar de trabajo actual: YPF Tecnología S. A. (Y-TEC). Berisso, Buenos Aires, Argentina.

* Correo electrónico: fbernassani@qb.fcen.uba.ar

1. RESUMEN

La aplicabilidad de sistemas bioelectroquímicos (BEs) como sistemas generadores de electricidad presenta grandes inconvenientes relacionados con los costos de producción de sus componentes como también de su respectivo tratamiento y disposición final. Una opción prometedora está basada en la implementación de biocarbón como reemplazo de otros materiales carbonosos ampliamente utilizados (negro de humo, grafito).

Estos nuevos materiales son residuos pirolizados ricos en carbono que pueden ser derivados de la industria de los alimentos y agrícola (palo de yerba mate, cascara de maní, entre otros); con un proceso adecuado de "quema" y posteriores tratamientos físicos y/o químicos el biocarbón puede llegar a ser una opción sustentable y amigable con el ambiente. Estos materiales tienen una potencial aplicación en diversos elementos de BEs, ya sea como material de electrodos, membranas, mediadores, entre otros. Incluso en conjunto con catalizadores non-Pt, como óxidos metálicos, constituyen una alternativa interesante para la fabricación de cátodos de (bio) celdas de combustible.

Teniendo en cuenta que la Argentina encabeza la producción mundial de yerba mate (>280000 toneladas anuales) y que en el proceso industrial el palo de yerba es removido en un gran porcentaje del producto final, se ha evidenciado la importancia de la utilización de biocarbón derivado de la yerba mate para incluirlo en BEs de modo de disminuir los costos de fabricación de estos sistemas energéticos. Por ello se plantearon los siguientes objetivos: 1) Caracterización topográfica y electroquímica de biocarbón activado proveniente de palo de yerba mate (Ilex paraguariensis) como material de electrodo, específicamente como catalizadores de la reacción de reducción del oxígeno (ORR). 2) Síntesis e incorporación de nanohilos de MnO₂ o nanoflores de NiO sintetizados al sistema como catalizador en reemplazo de materiales nobles.

El biocarbón fue caracterizado mediante la técnica de SEM y XPS. Los nanohilos de MnO_2 fueron sintetizados por oxidación hidrotermal de $MnSO_4$ con $K_2S_2O_8$ [1], mientras que las nanoflores de NiO fueron obtenidas a partir de la precipitación de NiCl₃ en medio básico [2]. La morfología nanométrica y la fase cristalina fueron confirmadas mediante mediante SEM y DRX. Para la caracterización electroquímica se empleó la técnica de voltametría cíclica en presencia y ausencia de O_2 a pH 7. El electrodo de trabajo fue preparado por la técnica de dropcast sobre electrodos de carbón vítreo y se utilizaron tintas de biocarbón, nanomateriales y C/Pt al 10% como control.



El biocarbón demostró tener una superficie porosa e irregular y mediante XPS se observó gran proporción de C reducido y grafítico, nitrógeno asociado a grupos pirrólicos y presencia de hierro. La caracterización electroquímica demostró que la superficie de biocarbón es reactiva al oxígeno promoviendo su reducción a potenciales más cercanos a cero (E_p = -0,12 ± 0,03 V vs Ag/AgCl₂) a los observados en los ensayos control (E_p = -0,21 ± 0,02 V vs Ag/AgCl₂). La corriente de pico es similar a lo observado en los controles con Pt. Si bien la reducción del oxígeno ocurre sobre materiales carbonosos a potenciales muy elevados, en este caso se vio que la reducción a potenciales mucho menores que podría estar relacionado con la presencia de N aromáticos y metales presentes en el residuo biomásico. Aunque el sistema demuestra ser eficaz, se estudiará la incorporación de los nanohilos de MnO₂ o nanoflores de NiO, que junto al biocarbón se espera que se facilite la ORR. De esta manera se obtendrían catalizadores de bajo costo y amigables con el ambiente, lo cual estimula futuras investigaciones y desarrollos tecnológicos.

2. REFERENCIAS

 Liu, X., Fu, S., Yun H., Chuan J., Synthesis, characterization and magnetic properties of β-MnO2 nanorods. Powder Technology, 2005. 154(2-3): p.124-125.
 Lang, J. W., Kong, L. B., Wu, W. J., Luo, Y. C., & Kang, L., Facile approach to prepare loose-packed NiO nano-flakes materials for supercapacitors. Chemical Communications, 2008. p. 4213-4215.



Francisco Daniel García ^{(1,2)*}, Alejandro Bacigalupe ⁽¹⁾, Agustín Luna ^(3,4), Marcela Mansilla ^(1,4), Mariano Escobar ^(1,4)

⁽¹⁾Dirección Técnica de Materiales Avanzados, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), San Martín, Buenos Aires, Argentina

⁽²⁾ Instituto de Calidad Industrial (INCALIN), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), San Martín, Buenos Aires, Argentina

⁽³⁾ Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Instituto de Investigaciones Biológicas y Tecnológicas (IIBYT),

Universidad Nacional de Córdoba (UNC), Córdoba, Argentina

(4) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y tecnológicas (CONICET), Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): fdgarcia@inti.gob.ar

1. RESUMEN

Dentro de la industria maderera para la fabricación de los tableros de partículas uno de los adhesivos que más se utilizan es la resina a base de urea formaldehído (UF) por ser muy económico y poseer muy buenas propiedades mecánicas. La principal desventaja de la resina UF es que emite formaldehído que es potencialmente cancerígeno [1]. Una posibilidad es la de reemplazar dicho adhesivo por uno a base de insecto el cual se alimenta de residuos orgánicos, y esto favorece a la implementación de una economía circular. El objetivo de este trabajo es optimizar las condiciones de formulación de un adhesivo a base de harina de insecto.

Obtención de la harina de insecto: La muestra deshidratada, molida y desgrasada posee 58% de proteína, 14% de lípidos, 8% de humedad, 8% de ceniza, 6% de fibra, 5% de Ca y 0,3% de Mg. Previo a su uso como adhesivo, la harina fue nuevamente desgrasada por extracción Soxhlet con n-hexano a 70 °C por 6 horas. Finalmente, se realizó el molido de las muestras desgrasadas.

Obtención de los adhesivos a base de harina de insecto: A fin de conocer el efecto del contenido de álcali en las propiedades del adhesivo, se realizaron 3 formulaciones a diferentes contenidos de NaOH (1M; 0,5M; y 0,25M). Los adhesivos fueron preparados suspendiendo 10 g de harina de insecto en 42 g de agua. Se ajustó el pH utilizando NaOH hasta lograr las concentraciones previamente mencionadas. Para las muestras 0,5M y 0,25M se agregó NaCl a fin de lograr la misma fuerza iónica en las tres muestras. Todas las formulaciones estudiadas poseen un contenido de sólidos de 19% y fueron identificadas en función de la molaridad de la solución de NaOH.

Caracterización: Las propiedades mecánicas fueron estudiadas por ensayos de corte utilizando dos tipos de maderas diferentes: pino (Pinus taeda) y guatambú (Balfourodendron riedelianum). Se aplicó 0,6 kg/m² del adhesivo en un área de 50x50 mm². Posteriormente, las muestras fueron curadas en prensa de platos calientes a 165°C y 2,5 MPa durante 9 minutos. La caracterización se realizó en una máquina de ensayos Universal INSTRON 5982. Las probetas fueron sujetadas a los cabezales con agarres de cuña manual, se utilizó una velocidad de desplazamiento de 2,54 mm/min. Cada muestra se ensayó por quintuplicado.

Se realizo un ensayo de viscosidad en relación con la velocidad de corte con un reómetro oscilatorio Anton Paar MCR301 y con una geometría de platos paralelos con superficie rugosa y ambiente protegido. El rango de velocidad de corte estudiado fue desde 0,01 1/s hasta 1000 1/s a 25°C.

Resultados: La Tabla 1 presenta los resultados de los ensayos de corte y el porcentaje de ruptura de la madera. Observando los porcentajes de rotura de pino y guatambú se puede deducir que la resistencia al corte para las 3 formulaciones daría en un punto intermedio entre la resistencia del



Como consecuencia la resistencia obtenida en el ensayo de guatambú es la resistencia al corte de las formulaciones. Se puede observar que no hay diferencias significativas en los valores de tensión de corte entre las formulaciones.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Sustrato		Pino	Guatambú					
Muastua	Tensión de	Porcentaje de ruptura	Tensión de	Porcentaje de ruptura				
Muestra	corte [MPa]	de madera [%]	corte [MPa]	de madera [%]				
1M	1,47±0,14	60	2,41±0,64	0				
0,5M	1,48±0,29	100	2,22±0,64	0				
0,25M	1,55±0,28	80	2,25±0,37	0				

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los adhesivos a base de harina de insecto con dos tipos de sustratos diferentes.

La Figura 1 se presentan las curvas de viscosidad de las formulaciones estudiadas, en donde se observa el comportamiento pseudoplástico de las mismas. La formulación 0,5M tiene una viscosidad superior que las formulaciones 0,25M y 1M. y los valores de viscosidad correspondientes a la segunda meseta para las formulaciones 0,25M y 1M son adecuados para la aplicación de adhesivos por aspersión en madera [2].



Figura 1. Curvas de viscosidad de los adhesivos a base de harina de insecto.

2. REFERENCIAS

1. Jia, L., Chu, J., Li, J., Ren, J., Huang, P., Li, D., Formaldehyde and VOC emissions from plywood panels bonded with bio-oil phenolic resins, Environmental Pollution, 2020

2. Artner, M. A., de Cademartori, P. H. G., Avelino, F., Lomonaco, D., & Magalhães, W. L. E., A novel design for nanocellulose reinforced urea-formaldehyde resin: a breakthrough in amino resin synthesis and biocomposite manufacturing, 2021



MAR DEL PLATA Del 2 al 6 de mayo de 2022

Federico J Pomiro^{(1)*}, Gastón G Fouga^(1,2), Ana E Bohé^(1,2), Georgina De Micco^(1,2)

⁽¹⁾ Departamento de Fisicoquímica y Control de Calidad. Complejo Tecnológico Pilcaniyeu. Centro Atómico Bariloche. CNEA. Bariloche, Argentina.

⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): pomiro@cab.cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Para abordar el problema de emisión de gases de efecto invernadero, principalmente $CO_2(g)$, se han propuestos diferentes metodologías que consisten en la reutilización del $CO_2(g)$ generado por la quema de combustible fósiles, para la generación de energías renovables. Particularmente, los procesos que son capaces de convertir $CO_2(g)$ a CO(g) han sido de gran interés en los últimos años. El CO(g) producido, luego puede ser convertido por hidrogenación en compuestos líquidos para usos industriales tales como combustibles, alcoholes u otros líquidos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch, cerrando así un ciclo de uso y disminuyendo la cantidad de $CO_2(g)$ atmosférico [1]. Uno de los métodos utilizados para la reutilización de $CO_2(g)$ es su conversión termoquímica a CO(g) utilizando diferentes materiales que pueden realizarlo con su correspondiente oxidación. Dentro de los posibles materiales utilizados para esta conversión se encuentran los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita, siendo los óxidos de los metales de tierras raras livianas de gran interés ya que presentan una cantidad muy variada de estructuras cristalinas y propiedades físicas, lo que los convierte en uno de los compuestos más interesantes dentro de los sólidos inorgánicos que estudia la Química de Materiales y en especial en la conversión termoquímica solar de $CO_2(g)$ a CO(g) [2].

Las reacciones involucradas en los ciclos redox en dos etapas de CO_2 y H_2O sobre perovskitas pueden ser escritas como:

 $ABO_3 = ABO_{3\cdot\delta} + \delta/2O_2(g) \tag{1}$

 $ABO_{3-\delta} + \delta CO_2(g) = ABO_3 + \delta CO(g) \quad (2)$

Donde ABO₃ representa la fórmula de la perovskita cúbica ideal, la cual tiene un catión de mayor radio en un sitio A con coordinación 12, un catión más pequeño en un sitio B con coordinación octahédrica y un anión (en este caso oxígeno). Éstos óxidos complejos, los cuales poseen más de un catión en su fórmula química, presentan un gran número de combinaciones químicas posibles generando un amplio espectro de composiciones químicas y, en consecuencia, sus propiedades fisicoquímica, los hacen muy promisorios a la hora del diseño de materiales con diferentes propiedades [3].

La reacción 1 involucra la reducción de la perovskita con la formación de un óxido no estequiométrico con presencia de vacancias de oxígeno. Esta reacción es endotérmica, por lo que necesita alta temperatura para que ocurra, la cual es mayormente proveniente de energía solar. Posteriormente, el compuesto reducido puede reaccionar con $CO_2(g)$ para regenerarse y formar CO(g) (reacción 2), completando así un ciclo de conversión. La reacción 2 es exotérmica y se espera que ocurra a más bajas temperaturas que la 1. Una de las vías para reducir los óxidos mixtos además de la reacción 1, es utilizando un gas reactivo reductor tal como $H_2(g)$, de acuerdo a la siguiente reacción:

 $ABO_3 + \delta H_2(g) = ABO_{3-\delta} + \delta H_2O(g)$ (3)

Para estudios de las reacciones redox en primer lugar, se llevó a cabo la síntesis de compuestos tipo LaMO₃ variando el elemento de metal de transición M por el método de sol-gel partiendo del compuesto LaCoO₃ y realizando sustituciones catiónicas parciales de Co por Fe para la obtención de compuestos con fórmula general LaCo_{1-x}Fe_xO₃ siendo $0 \le x \le 1$. Posteriormente, se analiza la reacción de los compuestos sintetizados en atmósferas de H₂(g), evaluando la generación de vacancias de oxígeno (cantidad por mol de compuesto).

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Una vez obtenido el comportamiento de los materiales en atmósferas de H₂(g), se evalua la eficiencia de los mismos en ciclos de conversión, los cuales consisten en pasos repetidos de reacciones redox con formación de H₂O(g) a partir de H₂(g) y CO(g) a partir de CO₂(g). Este estudio, además de determinar los moles de CO₂(g) que reaccionan en cada ciclo, involucra el estudio de la estabilidad de los óxidos tipo perovskita a través de la evolución de los ciclos, ya que se pueden observar su destrucción por generación de fases secundarias y en consecuencia, su inhabilitación para la conversión térmica de CO₂(g) a CO(g). Los estudios fueron realizados mediante mediciones termogravimétricas y difracción de rayos X in-situ. La figura 1 muestra las reacciones de LaCoO₃ en H₂ y posteriormente en CO₂ para distintas temperaturas en donde se determinan las temperaturas óptimas de reducción en H₂(g) (550°C), siendo δ =2.9, y posterior oxidación en CO₂(g) (800°C). Una vez obtenida las temperaturas óptimas de reducción y oxidación, se analiza la sustitución de Co con Fe en LaCoO₃.



Figura 1. Reacción de LaCoO₃ en $H_2(g)$ y posterior oxidación en CO₂(g).

2. REFERENCIAS

1. T. Prasomsri, T. Nimmanwudipong, Y. Román-Leshkov. Effective hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates into unsaturated hydrocarbons by MoO3 using low H2 pressures. Energy Environ. Sci. 6:1732-1738

2. G. Centi, S. Perathoner. Green carbon dioxide: advances in CO2 utilization. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2014.

3. B.J. Hare, D. Maiti, Y.A. Daza, V.R. Bhethanabotla, J.N. Kuhn (2018) Enhanced CO2 Conversion to CO by Silica- supported Perovskite Oxides at Low Temperatures. ACS Catal.8:3021–3029.


Guillermo P. Lopez⁽¹⁾, Maria V. Gallegos⁽²⁾, M. Andrés Peluso⁽³⁾, Natalia Bellotti⁽¹⁾, Laura Damonte⁽⁴⁾, Jorge Sambeth⁽²⁾

⁽¹⁾Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnologías de Pinturas (CIDEPINT-CICBA-CONICET) La Plata, Argentina. ⁽²⁾Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (Fac. Cs. Ex. UNLP –CONICET) La

Plata, Argentina.

⁽³⁾ Unidad Plapimu Laseisic (UPL- CICPBA-UNLP) M. B. Gonnet, Buenos Aires, Argentina ⁽⁴⁾ Instituto de Física de La Plata (IFLP, CONICET - FCE UNLP) La Plata, Argentina

*Correo Electrónico: g.lopez@cidepint.ing.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

El ZnO es un semiconductor que posee una banda de energía prohibida de 3,37 eV y una alta energía de enlace excitónica de 60 meV. Debido a estas propiedades, es un material semiconductor con importantes aplicaciones tecnológicas: celdas solares, revestimientos ópticos, fotocatalizadores, dispositivos eléctricos, recubrimientos antibacterianos, medio activo en láseres semiconductores UV en sensores de gas, entre otros [1,2]. En los últimos años, los materiales de ZnO nanoestructurados han recibido especial atención, razón por la cual es interesante la recuperación de Zn de pilas agotadas. Por otro lado, el biodeterioro de materiales es un problema grave en estructuras edilicias como hospitales y viviendas debido a la colonización microbiológica y a la constitución de biopelículas formadas frecuentemente por hongos y bacterias [3]. El biodeterioro afecta a la salud de las personas en contacto con estos microorganismos ya sea por inhalación, ingestión o por contacto dérmico. En la actualidad esto se ve potenciado por la pandemia que atravesamos debido a la permanencia de las personas en lugares cerrados, por lo que el desarrollo de agentes antimicrobianos ha atraído la atención en los últimos tiempos. Este hecho conduce al interés en el desarrollo de nanopartículas con propiedades antimicrobianas.

En este contexto, este trabajo plantea la recuperación de Zinc de pilas alcalinas agotadas mediante lixiviación ácida y precipitación con KOH en medio alcohólico. Se caracterizaron las propiedades estructurales y morfológicas de los materiales obtenidos y finalmente se estudió la actividad frente a diferentes cepas microbianas.

En primer lugar, se recogieron pilas alcalinas agotadas de diferentes tamaños y se separaron manualmente en ánodo y cátodo. La pasta anódica, se lavó con agua destilada y se secó a 120 ° C durante 12 h. Luego, esta pasta se disolvió usando dos ácidos diferentes a pH = 0,8 (H₂SO₄ biogenerado y HCl), durante 2 h, con una relación sólido / líquido de 0,04 g.mL⁻¹, obteniéndose soluciones de ZnCl₂ y ZnSO₄. A partir de estas soluciones se prepararon dos sólidos denominados NPS-ZS y NPS-ZC respectivamente, por reacción de los iones Zn²⁺con OH en medio alcohólico. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por DRX y SEM-EDS. Por último, la evaluación de la actividad antimicrobiana frente a los sólidos se realizó mediante una variante de la técnica de difusión en agar (Kirby-Bauer) conocida como "agar-well diffusión method" [4]. A partir de esta se evalúa la sensibilidad de las cepas frente a las muestras en estudio. Las cepas que se utilizaron en el ensayo fueron Aspergillus fumigatus (Ku936230), Chaetomium globosum (KU936228) y Staphylococcus aureus (ATCC 6538). Los espectros DRX de ambos solidos NPS-ZS y NPS-ZC presentan los picos correspondientes a la fase wurtzita; asimismo, el difractograma de NPS-ZS indica la presencia de ZnSO₄. Por EDS se observó la presencia de K y S en la muestra NPS-ZS y K y Cl en la muestra NPS-ZC. Con las tres cepas el sólido NPS-ZS exhibió halos de



inhibición de importancia marcando su actividad antimicrobiana como positiva. Caso contrario ocurrió con NPS-ZC que resultó activo frente a S. aureus, mientras que inhibió en forma parcial a C. globosum y, frente a A. fumigatus se observó crecimiento por dentro del diámetro de los hoyos por lo tanto se consideró no activo frente a esta cepa. En la Figura 1, se muestran registros fotográficos de las placas al finalizar el ensayo de difusión donde se pueden apreciar los halos de inhibición del sólido NPS-ZS frente a las cepas mencionadas. La mayor actividad de la muestra NPS-ZS podría estar relacionada con diferencias estructurales y con la presencia de S. Fue posible recuperar Zn de pilas agotadas utilizando dos ácidos diferentes en el proceso y preparar nuevos materiales con distintas propiedades. Esto resulta interesante desde el punto de vista ambiental, ya que se usa un residuo para preparar nuevos materiales que podrían usarse como antimicrobianos.



Figura 1. Micrografía y registros fotográficos del ensayo de difusión con NPS-ZS.

2. REFERENCIAS

[1] Pivin JC, Socol G, Mihailescu I, Berthet P, Singh F, Patel MK, et al. Structure and magnetic properties Of ZnO films doped with Co, Ni or Mn synthesized by pulsed laser deposition under low and high oxygen partial pressures. Thin Solid Films 2008;517:916–22.

[2] Sato K, Katayama-Yoshida H. Ferromagnetism in Co and Mn doped ZnO. Jpn J Appl Phys 2000;39:555-8 L.

[3] Deyá D. y Bellotti N., 2017. Biosynthesized silver nanoparticles to control fungal infections in indoor environments, Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 8,025005. doi:10.1088/2043-6254/aa6880

[4] Magnusson J., Schnürer J., 2001. Lactobacillus coryniformis subsp. coryniformis strain Si3 produces a broad-spectrum proteinaceous antifungal compound. Applied Environmental Microbiology. 67, 1–5.



CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS FÁRMACO- ARCILLA, EN BENTONITAS PURIFICADAS Y MODIFICADAS POR TRATAMIENTO ÁCIDO

Georgina Zerpa ^{(1)(2)(3)*}, José Bermúdez ⁽²⁾⁽³⁾ y Adela Mercado ⁽¹⁾⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina.
 ⁽²⁾ Consejo de Investigación Universidad Nacional de Salta (CIUNSa), Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina.
 ⁽³⁾ Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI-CONICET), Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina.

*Correo Electrónico: gzerpa@unsa.exa.edu.ar

1. RESUMEN

El territorio argentino posee grandes riquezas naturales lo que permite la exploración y el desarrollo en el área de investigación. Las arcillas compuestas principalmente por el mineral montmorillonita presentan numerosas propiedades que las conducen como potenciales sistemas para el soporte de fármacos. Se trabajaron con fracciones naturales (BR), purificadas (BRp) y modificadas por tratamiento ácido (BRa) de arcillas provenientes de yacimientos de Rio Negro. Se utilizó Ciprofloxacina (CIP) como fármaco modelo, un antibiótico perteneciente a la familia de las fluoroquinolonas. La activación ácida se llevó a cabo en condiciones de reflujo a una temperatura de 90°C con HCl ₂N en un tiempo de tratamiento de 2 horas. Los ensayos de adsorción del fármaco se realizaron en sistemas continuo bajo agitación constante a una temperatura de 25°C con una duración de 3 horas [1] [2]. Se utilizaron suspensiones arcillosas al 0,7 % p/v y las cantidades de fármaco a intercambiar fueron prefijadas en función de los valores de Capacidad de Intercambio Catiónico correspondientes a los materiales arcillosos.

Los sistemas obtenidos, BRa-CIP y BRp-CIP, fueron caracterizados estructuralmente por análisis superficial a través de adsorción de nitrógeno. La activación ácida conduce a la eliminación de impurezas y a una lixiviación parcial de la capa octaédrica de la bentonita dando como resultado un aumento en el área superficial y porosidad del material [3][4]. Se generaron nuevos sitios activos ácidos en donde es posible una mayor incorporación de la CIP en mayor proporción que en la forma purificada. La Figura 1 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K de las muestras obtenidas. Las superficies específicas aparentes (SBET) se obtuvieron mediante la aplicación del método BET en un rango de presiones relativas encontradas entre 0,004-0,13, el volumen total de poros (VTP) fue calculado para una presión relativa de 0,98 mediante la aplicación de la regla de Gurvich, el volumen de microporos (Vµp) fue obtenido mediante aplicación del método αs-plot y finalmente el volumen de mesoporos (Vmp) fue estimado mediante la diferencia entre el volumen total y el de microporos obtenidos previamente (Tabla 1). Se observa que las muestras, cuya isoterma son del de tipo IV, siguen aproximadamente la misma trayectoria que la de su material de partida [5]. En particular, en las muestras con CIP agregado vía intercambio iónico, hay un descenso del volumen de N₂ adsorbido debido probablemente a la oclusión de los poros del material por parte del fármaco. Estos resultados indicarían que el fármaco se ha incorporado en la estructura del material de partida generando en todos los casos una disminución del área superficial.

Los resultados nos permiten asumir que la CIP se encuentra estabilizada y en interacción con la estructura esmectítica de la arcilla y nos promueven a continuar con estudios de caracterización y liberación del fármaco en los sistemas obtenidos.



Figura 1. Isotermas adsorción-desorción N_2 en bentonita natural, purificada, modificada por tratamiento ácido (BR, BRp, BRa) y de compuestos fármaco-arcilla (BRp-CIP; BRa-CIP)

MUESTRA	S _{BET} m ² /g	$V_{mP} \ cm^3/g$		$\frac{S_{EXT}}{m^2/g}$		SmP	V _{meso}	V _{TP} cm ³ /g	
		DR	t-plot	α -plot	t-plot	α -plot	m²/g	cm ³ /g	<i>Gurvich</i> (p/p ⁰ =0.9)
BR	43	0.02	0.0058	0.0045	29	33	14	0.075	0.08
BRp	69	0.0299	0.00331	0.0098	51	46	18	0.130	0.14
BR-CIP	24	0.01	0.00084	0.0004	20	22	2	1.12	1.12
BRa-CIP	43	0.02	0.0034	0.0065	33	31	12	0.134	0.14
BRp-CIP	30	0.0116	0.00006	0.0042	29	23	7	0.128	0.14

Tabla 1. Superficie específica, Volumen de mesoporos, Volumen total de poros de muestras BR, BRp, BRa y de compuestos fármaco-arcilla (BR-CIP, BRp-CIP; BRa-CIP) obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción N₂

2. REFERENCIAS

1. Elfadly, A.M., Zeid, I.F., Yehia, F.Z., Abouelela, M.M., Rabie, A.M. Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay. Fuel Process. Technol. 2017, 163, p. 1–7.

2. Tingting Li, Lele Zhao, Ziliang Zheng, Min Zhang, Yidan Sun, Qingping Tian, Shuqiu Zhang. Design and preparation acidactivated montmorillonite sustained-release drug delivery system for dexibuprofen in vitro and in vivo evaluations. Applied Clay Science 163, 2018, p. 178–185

3. Victor Andres Arias España, Binoy Sarkar, Bhabananda Biswas, Ruhaida Rusminc, Ravi Naidu, Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. Environmental Technology & Innovation, Volume 13, 2019, p. 383-397

4. V. Krupskayaa, L. Novikovad, E. Tyupinae, f, P. Belousova, O. Dorzhievaa, g, S. Zakusina, b, K. Kimh, F. Roessneri, E. Badettij, A. Brunellij, L. Belchinskayad, The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites. Applied Clay Science 172, 2019, p. 1–10.

5. Dayanne T.C. Silva, Maria G. Fonseca, Ana Borrego-Sanchez, Mónica F.R. Soares, César Viseras, C. Ignacio Sainz-Díaz c, José Lamartine Soares-Sobrinho. Adsorption of tamoxifen on montmorillonite Surface. Microporous and Mesoporous Materials 297, 2020, 110012.

ESTUDIOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN DE CIPROFLOXACINA EN ARCILLAS PURIFICADAS Y MODIFICADAS POR TRATAMIENTO ÁCIDO

(

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Georgina Zerpa ^{(1) (3)*}, José Bermúdez⁽¹⁾, Elio Gonzo⁽¹⁾ y Adela Mercado ^{(2) (3)}

⁽¹⁾Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI-CONICET), Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina.

⁽²⁾ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina.

⁽³⁾ Consejo de Investigación Universidad Nacional de Salta (CIUNSa), Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina.

*Correo Electrónico: gzerpa@unsa.exa.edu.ar

1. RESUMEN

El territorio argentino posee grandes riquezas naturales lo que estimula la búsqueda de potenciales aplicaciones que promueven el desarrollo en el área de investigación. El objetivo del trabajo fue evaluar las arcillas (bentonitas), compuestas principalmente por el mineral como potenciales sistemas portadores de fármacos. Se trabajó con fracciones purificadas (BRp) y modificadas por tratamiento ácido (BRa) de arcillas provenientes de vacimientos de Rio Negro. Se utilizó Ciprofloxacina (CIP) como fármaco modelo, un antibiótico de amplio espectro perteneciente a la familia de las fluoroquinolonas. La activación ácida se llevó a cabo con HCl 2N, en condiciones de reflujo a 90°C en un tiempo de tratamiento de 2 horas. Los ensayos de adsorción del fármaco se realizaron en sistemas continuo bajo agitación constante a una temperatura de 25°C con una duración de 3 horas [1] [2]. Se utilizaron suspensiones arcillosas al 1 % p/v y las cantidades de fármaco a intercambiar fueron prefijadas en función de los valores de capacidad de intercambio catiónico (CIC) correspondiente a los materiales arcillosos. La cantidad de fármaco incorporado a la bentonita se cuantificó determinando por espectroscopia UV-Visible a 276nm la cantidad de CIP residual en el sobrenadante en tiempos preestablecidos. Los sistemas obtenidos, BRa-CIP y BRp-CIP, fueron caracterizados estructuralmente por Espectroscopia FT-IR y análisis superficial a través de adsorción de nitrógeno. Los espectros IR de BRa- CIP y BRp- CIP, revelaron la aparición de nuevos picos asociados a la estructura del fármaco. En BRa-CIP también se observó la ausencia de ciertos picos característicos del material arcilloso. La activación ácida conduce a la eliminación de impurezas y a una lixiviación parcial

de la capa octaédrica de la bentonita dando como resultado un aumento en el área superficial y porosidad del material [3][4]. Se generaron nuevos sitios activos ácidos en donde es posible la incorporación de la CIP en mayor proporción que en la forma purificada. Los estudios de adsorción se ajustaron a modelos matemáticos para establecer el perfil cinético de adsorción.[5] Los resultados permiten asumir que la CIP se encuentra estabilizada y en interacción con la estructura establecer a proportiva presentados premisorios para establecer a subjectados permiten asumir que la CIP se encuentra estabilizada y en interacción con la estructura establecer a premisorios por alienten establecer el perfil contente establecer el perfilementen establecer el per

estructura esmectítica de la arcilla modificada. Estos resultados promisorios nos alientan a continuar con estudios de relevancia farmacéutica para una evaluación integral como potencial sistema portador de fármaco.



2. REFERENCIAS

1. Elfadly, A.M., Zeid, I.F., Yehia, F.Z., Abouelela, M.M., Rabie, A.M. Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay. Fuel Process. Technol. 2017, 163, p. 1–7.

2. Tingting Li, Lele Zhao, Ziliang Zheng, Min Zhang, Yidan Sun, Qingping Tian, Shuqiu Zhang. Design and preparation acidactivated montmorillonite sustained-release drug delivery system for dexibuprofen in vitro and in vivo evaluations. Applied Clay Science 163, 2018, p. 178–185

3. Victor Andres Arias España, Binoy Sarkar, Bhabananda Biswas, Ruhaida Rusminc, Ravi Naidu, Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. Environmental Technology & Innovation, Volume 13, 2019, p. 383-397

4. V. Krupskayaa, L. Novikovad, E. Tyupinae, f, P. Belousova, O. Dorzhievaa, g, S. Zakusina, b, K. Kimh, F. Roessneri, E. Badettij, A. Brunellij, L. Belchinskayad, The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites. Applied Clay Science 172, 2019, p. 1–10.

5. Dayanne T.C. Silva, Maria G. Fonseca, Ana Borrego-Sanchez, Mónica F.R. Soares, César Viseras, C. Ignacio Sainz-Díaz c, José Lamartine Soares- Sobrinho. Adsorption of tamoxifen on montmorillonite Surface. Microporous and Mesoporous Materials 297, 2020, 110012.



Martina D'Orso, Josefa F. Martucci*, Cintia Meiorin*

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

*Correo electrónico (autor de contacto): cintia.meiorin@fi.mdp.edu.ar , jmartucci@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La industria textil se caracteriza por el elevado consumo de agua, energía y productos químicos auxiliares que requiere. Debido a la contaminación ambiental que generan estos fluentes, la eliminación de los colorantes representa un reto tecnológico en los procesos de tratamiento de aguas residuales. Algunos de los métodos más efectivos que se han usado para remover colorantes son la adsorción, transformación química, incineración, ozonación y fotocatálisis [1]. Un método ampliamente aplicado para la remediación de aguas residuales es la utilización de materiales adsorbentes. En general, para la retención y eliminación de cationes metálicos de medios acuosos se utilizan resinas de intercambio iónico como relleno de columnas. Estas resinas solamente presentan actividad en la superficie de sus partículas. Con la utilización de hidrogeles para el mismo fin, se consigue que sea útil el 100 % de su superficie molecular. Los hidrogeles proteicos se encuentran ampliamente estudiados en la literatura [2]. Si se aprovecha las características quelantes de las ficobiliproteínas [3] para la retención de metales pesados y las

aplicación en el tratamiento de aguas residuales. En este trabajo se desarrollaron hidrogeles proteicos basados en proteína algal obtenida de Spirulina platensis (S. Platensis) y se analizó su capacidad de hinchamiento en distintos pH y de absorción de colorantes modelos para determinar su potencialidad de uso como materiales para remediación de aguas residuales. Además, se incorporaron partículas magnéticas (Fe₃O₄/**g**Fe₂O₃) para generar biocompuestos magnéticos que una vez utilizados puedan ser removidos del medio.

características adsorbentes de las proteínas, se podrían desarrollar materiales con potencial

Se utilizó polvo comercial liofilizado de S. platensis. Se optimizó el método de extracción del concentrado proteico (SP) analizando la influencia del pH en el rendimiento y en la pureza en ficocianinas del extracto obtenido mediante métodos gravimétricos y espectroscopia UV-vis. Se obtuvo alginato de sodio oxidado (AO) [4] para ser utilizado como agente de entrecruzamiento y otorgar estabilidad dimensional en ambientes acuosos a los hidrogeles. Se prepararon nanopartículas magnéticas (magnetita, NPs) a partir de sales de hierro por el método de coprecipitación química [5].

Para la obtención de los hidrogeles, se prepararon soluciones acuosas de proteína al 20 % m/V, utilizando gelatina bovina (Ge) y SP (0-1.5 % m/V), se entrecruzó con AO (5 % p/p de proteína) y se adicionó glicerol como plastificante del sistema proteico (30 % p/p de proteína). Las NPs se incorporaron al 1 % p/p de proteína y el sistema se homogeneizó mediante ciclos de sonicado. Los hidrogeles se estabilizaron por 48 h en heladera (4°C) y luego se liofilizaron para su posterior caracterización. Los hidrogeles se caracterizaron por DSC, TGA y VSM para evaluar su comportamiento térmico y magnético. Se observó un comportamiento superparamagnético en todos los geles con NPs y los resultados parciales se encuentran bajo análisis.

Se analizó la capacidad de hinchamiento de los hidrogeles en agua (figura 1). La mayor velocidad de absorción de estos hidrogeles se produce durante las primeras 2 h de hinchamiento, donde se



significativas por la presencia de SP o NPs. Los resultados de absorción de colorantes modelos para determinar su potencialidad de uso como materiales para remediación de aguas residuales se encuentran bajo análisis.



Figura 1. Curvas de hinchamiento en agua de los hidrogeles obtenidos.

2. REFERENCIAS

1. De Moraes S.G., Freire R.S. y Duran N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. Chemosphere, 2000. 40, p 369-373.

2. Horst M.F., Ninago M., Lassalle V. Magnetically Responsive Gels Based on Crosslinked Gelatin: An Overview on the Synthesis, Properties and Their Potential in Water Remediation, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2017. p 647-659

3. Comas B., Sanchez Rizza, L., Ruseckaite R.A., Martucci J.F. Physicochemical properties of gelatin- alginate dialdehyde films incorporated with S. Platensis phycobiliprotein concentrate and their potential as packaging of seafood. Journal of Polymers and the Environment JOOE-D-21-01129 enviado dic 2021

4. Balakrishnan B, Lesieur S, Labarreb D, Jayakrishnan A. Self-cross-linking biopolymers as injectable in situ forming biodegradable scaffolds. Biomaterials, 2005. 26, p. 3941–3951

5. Meiorin C, Muraca D., Pirota K.R., Aranguren M.I., Mosiewicki M.A. Nanocomposites with superparamagnetic and shape memory behavior based on a vegetable oil and magnetite nanoparticles. European Polymer Journal, 2014. 53, p 90-99



CIANOBACTERIAS Y MICROALGAS COMO PLATAFORMAS SOSTENIBLES DE PELÍCULAS ACTIVAS E INDICADORES DE FRESCURA DE ALIMENTOS

Lara Sánchez Rizza¹, Roxana Ruseckaite^{2*}, Josefa Martucci²

⁽¹⁾Instituto de Investigaciones en Biodiversidad y Biotecnología (INBIOTEC) - CONICET, Mar del Plata, Argentina. ⁽²⁾Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): roxana@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los organismos fotosintéticos como las microalgas y cianobacterias son una fuente alternativa y sostenible de materias primas tales como proteínas, lípidos y sustancias bioactivas que pueden utilizarse en el campo de materiales destinados al envasado de alimentos. La ventaja que presentan respecto de otras fuentes renovables es que no compiten por tierra fértil ni agua potable y que son excelentes captores de $CO_2[1]$.

Las proteínas, llamadas ficobiliproteínas, poseen actividad antifúngica, antioxidante y antimicrobiana [2] y debido a que están asociadas a grupos cromóforos poseen propiedades espectrales tanto en absorción como fluorescencia que dependen de las condiciones medioambientales (ej. pH, temperatura), lo que las convierte en ingredientes potenciales de películas activas e indicadores de frescura [3].

Este trabajo explora ambas aplicaciones potenciales utilizando concentrado proteico obtenido a partir de Spirulina platensis (PC) aceptada como GRAS por la FDA y Nostoc sp. M2 (NC), que demostró no producir microcistina, lo que permite suponer su inocuidad.

El concentrado de proteína de SP se extrajo, caracterizó por UV-visible, contenido proteico y SDS-PAGE y se analizaron sus propiedades funcionales. Debido a su actividad antioxidante in vitro, se incluyó en formulaciones de películas de gelatina entrecruzadas con alginato de sodio oxidado a fin de incrementar la estabilidad de las mismas en ambientes húmedo. A partir del análisis de las propiedades ópticas, de barrera y mecánicas se seleccionó la película con 20 % de concentrado de PC en base seca de proteina. Con estas películas se envasaron filetes de merluza que se conservaron a 4 °C por 11 días (Figura 1.a).

Microbiológicamente, el alimento envasado en la película activa reveló un menor conteo de bacterias aerobias mesofilas, psicrotrofas, enterobacterias y bacterias proteoliticas [4,5], asociado al extracto de PC. Por otra parte, se estudiaron las propiedades fotoquímicas de soluciones del extracto proteico de Nostoc a distintos pHs y temperaturas. Esta cepa se caracteriza por poseer mayoritariamente ficoeritrina y ficocianina, con máximos de absorción a 565 nm y 620 nm respectivamente. Los resultados mostraron que el extracto es estable hasta 40 °C y a 4<pH<9. Esta variación de color con el pH permitió diseñar etiquetas indicadoras de frescura biodegradables basadas en gelatina, que pueden incluirse en cualquier envase. Los resultados obtenidos por ensayos de inmersión en soluciones a distintos pHs, a 3 temperaturas y por 10 días (Figura 1.b) así como por contacto con simulante de alimentos sólidos evidencian cambios significativos de color que se incrementan con la temperatura y el pH.



Figura 1. (a) Películas activas de gelatina enriquecidas con concentrado proteico de Spirulina platensis (PC). (b) Imágenes de ensayos de inmersión de etiquetas de gelatina con distintos contenidos de concentrado de Nostoc (NC), luego de 48 h a 30 °C en soluciones buffer de distintos pH.

Se puede concluir que las cianobacterias y microalgas son una plataforma sostenible de materias primas promisoria. Las películas activas de gelatina con concentrado proteico de SP mostraron su eficiencia preservando la calidad microbiológica y retrasando la oxidación de pescado refrigerado. En cuanto a las etiquetas indicadoras de frescura con concentrado proteico de Nostoc, los ensayos in vitro son promisorios. Su aplicación para detectar volátiles y en contacto con alimentos se encuentra en curso.

2. REFERENCIAS

 Singha S., Mahmutovic M., Zamaloa C., Stragier L., Verstrate W., Svagan A., Das O., Hendenqvist M. Novel Bioplastic from Single Cell Protein as a Potential Packaging Material. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021. 9: p. 6337-6346
 Chentir I., Hamdi M., Li S., Domaundji A., Markou G., Nasri M. Stability, bio-functionality and bio-activity of crude

2. Chentif I., Hamdi M., Li S., Domaundji A., Markou G., Nasri M. Stability, bio-functionality and bio-activity of crude phycocyanin from a two-phase cultured Saharian Arthrospira sp. strain. Algal Research, 2018. 35: p.395–406.

4. Stejskal N., Miranda J.M., Martucci J.F., Ruseckaie R.A., Barros-Vazquez J., Abourg S. Quality Enhancement of Refrigerated Hake Muscle by Active Packaging with a Protein Concentrate from Spirulina platensis. Food Bioprocess and Technoology 2020. 13:1110

5. Comas B., Sanchez Rizza, L., Ruseckaite R.A., Martucci J.F. Physicochemical properties of gelatin-alginate dialdehyde films incorporated with S. Platensis phycobiliprotein concentrate and their potential as packaging of seafood. Journal of Polymers and the Environment JOOE-D-21-01129 enviado dic 2021

^{3.} Glazer A.N. Phycobiliproteins — a family of valuable, widely used fluorophores. Journal of Applied Polymer Science, 1994. 6:105–112.



Jorge Guapacha^{(1,2)*}, Milagros Alvarado⁽²⁾, Lidia M. Quinzani⁽²⁾, Marcelo D. Failla^(1,3)

⁽¹⁾ Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), UNS-CONICET - Bahía Blanca, Argentina.
⁽²⁾ Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina.
⁽³⁾ Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, ARGENTINA

* jguapacha@plapiqui.edu.ar

1. RESUMEN

La inserción de los polímeros biodegradables y derivados de fuentes renovables en el mercado es cada vez mayor principalmente debido a su contribución al cuidado del medio ambiente. En particular, la producción de ácido poliláctico (PLA) se ha incrementado considerablemente principalmente por ser un polímero biodegradable que presenta propiedades comparables a las de poliolefinas como el polipropileno y el polietileno. Además, su rango de aplicaciones puede ser ampliado mediante la modificación química y/o el mezclado con otros polímeros o cargas. Así, por ejemplo, la modificación de la estructura molecular del PLA desde su topología lineal a ramificada permitiría mejorar su procesabilidad en procesos como espumado y laminado por soplado [1-3]. Estos procesos demandan una buena resistencia a la deformación extensional (strain hardening) lo que se logra generando ramificaciones largas en la estructura macromolecular del material. Este, precisamente, es el objetivo del presente trabajo.

El material que se utiliza es un PLA comercial de NatureWorks (Ingeo 3D850[™], MFR: 7-9 g/min ASTM D1238). El PLA es modificado por mezclado reactivo en la mezcladora de laboratorio Brabender Plastograph. La modificación se realiza utilizando trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTA) como agente entrecruzante [3] en presencia de un peróxido orgánico, el 2,5-dimetil-2,5-di-terbutilperoxi hexano (DBPH).

El TMPTA contiene 250 ppm de monometileter hidroquinona como inhibidor de autopolimerización. La síntesis de PLA ramificado (PLAr) se realiza a 190°C y 30 rpm mezclando durante 10 minutos desde el inicio de la fusión del material en atmósfera de nitrógeno. Hasta el presente se ha sintetizado un PLAr mediante adición simultánea a la mezcladora de 1 %p/p de TMPTA y 0.19 %p/p de DBPH. Además, para comparación de propiedades, se ha preparado un PLA modificado sólo con DBPH (PLA-I) utilizando las mismas condiciones (ver Tabla 1).

Los tres polímeros son caracterizados mediante reología de corte y extensional, viscosidad intrínseca y calorimetría, de manera de evaluar el efecto de la presencia de ramificaciones.

La Figura 1 muestra la evolución del torque de la mezcladora en función del tiempo durante el proceso de síntesis. Se observa que el PLA-I, el modificado solamente con DBPH, presenta el menor valor del torque final. Esto se debe a que la modificación de PLA con peróxido da lugar a una reducción del peso molecular del polímero ya que la reacción dominante es la de escisión de cadenas. Por el contrario, la adición simultánea de DBPH y TMPTA genera el material de mayor torque final. Esto sugiere un aumento del peso molecular debido a la ramificación de cadenas promovida por el agente entrecruzante. De hecho, el torque final en el caso del PLAr es más del doble del PLA-I

ID	DBPH (%p/p)	TMPTA (%p/p)	τ _{final} (Nm)	η₀ (Pa·s)	
PLA	-	-	8.6	650	
PLA-I	0.19	-	5.1	130	
PLAr	0.19	1	11.4	5200	





Figura 1. Torque en función del tiempo durante la síntesis de los materiales en la mezcladora de termoplásticos. La figura interna muestra la viscosidad dinámica de los tres polímeros en función de la frecuencia.

La Figura 1 incluye una de las propiedades viscoelásticas lineales, la viscosidad dinámica, h['](W), en función de la frecuencia. La caracterización reológica de los polímeros se realiza en un reómetro AR-G2 de TA Instruments midiendo los módulos dinámicos en flujo de corte oscilatorio a 180°C con geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro. Los polímeros PLA y PLA-I muestran un comportamiento típico de sistemas lineales de bajo peso molecular, con un valor constante de viscosidad a bajas frecuencias conocido como viscosidad a velocidad de deformación de corte nula, h₀. Como se muestra en la Tabla 1, PLA-I presenta un h0 unas 5 veces más pequeño que el polímero original, lo que sugiere una disminución del peso molecular de ~50% de acuerdo con h₀ ~ $M_w^{3.5}$. Por otro lado, PLAr presenta mayor viscosidad con un comportamiento creciente hacia frecuencias más pequeñas, típico de materiales entrecruzados. Los resultados obtenidos hasta el momento muestran que el sistema DBPH/TMPTA permite modificar la estructura molecular del PLA e incluso introducirle un grado de complejidad asociable a ramificaciones largas. Mediciones complementarias, como viscosidad elongacional transitoria y peso molecular, permitirán verificar los cambios estructurales realizados en el PLA.

2. REFERENCIAS

1. Venkatesan, K. B., Karkhanis, S. S., and Matuana, L. M. Microcellular foaming of poly(lactic acid) branched with food-grade chain extenders. Journal of Applied Polymer Science, 2021. 138(29). p. 1–13.

2. Tiwary, P., and Kontopoulou, M. Rheological characterization of long-chain branched poly(lactide) prepared by reactive extrusion in the presence of allylic and acrylic coagents. Journal of Rheology, 2018. 62(5): p. 1071–1082.

3. Yang, L., Yang, Z., Zhang, F., Xie, L., Luo, Z., & Zheng, Q. Star shaped long chain branched poly (lactic acid) prepared by melt transesterification with trimethylolpropane triacrylate and nano-ZnO. Polymers, 10(7), 2018: p.1–19.



José Luis Mijares^{(1)*}, Matías Todarelli⁽²⁾, Rodrigo Ramelli⁽¹⁾, Mario Acosta⁽¹⁾, Sergio Ilarri⁽¹⁾, Claudio Ariel Danón⁽¹⁾, Paula Regina Alonso⁽¹⁾

⁽¹⁾ Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Materiales, San Martín, Buenos Aires, Argentina. ⁽²⁾ Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Materiales – Universidad Nacional de San Martín, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): mijares@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Los ensambles de barras de aleación plata-indio-cadmio (Ag-In-Cd) para absorción de neutrones han sido usados para el control de la reactividad en prácticamente todos los reactores nucleares de tipo PWR, con un desempeño satisfactorio hasta la fecha. La composición nominal de la aleación absorbente es Ag80In15Cd5, y fue diseñada teniendo en cuenta las secciones eficaces de absorción de neutrones de cada uno de los elementos componentes como una función de la energía neutrónica, de manera tal de lograr una complementación mutua que resulte en una absorción global eficaz dentro del espectro típico de energías de neutrones en un reactor PWR. Por otra parte, entre las características metalúrgicas que han motivado la elección de este sistema aleado para cumplir dicha función pueden mencionarse una buena integridad estructural, baja velocidad de hinchado por radiación, compatibilidad química con los materiales usados para el envainado (acero inoxidable o aleación base níquel), buena tecnología de fabricación y baja velocidad de corrosión ante un contacto con el medio refrigerante [1].

El diagrama ternario de fases del sistema Ag-In-Cd indica que la composición seleccionada tiene una estructura cristalina fcc (cúbica centrada en las caras) en la condición no irradiada. La irradiación induce la transmutación de una fracción de In a Sn y de Ag a Cd y Pd; este cambio composicional transformará a su vez la estructura fcc en una hexagonal de empaquetamiento compacto (hcp) y promoverá la formación de compuestos intermetálicos. El parámetro de red de la aleación AgInCd (a = 4.1458 Å) es similar al del constituyente mayoritario Ag [2]. Los radios atómicos del In y el Cd son similares al radio de la Ag y ambos elementos ocupan sitios sustitucionales en la red fcc rica en Ag. Los límites de solubilidad para el In y el Cd en Ag están cerca del 20% y el 40% respectivamente [3].

La Gerencia Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica ha tomado a su cargo la fabricación de las pastillas de aleación Ag-In-Cd que formarán parte del ensamble de control del núcleo del reactor prototipo CAREM 25. Entre los numerosos requerimientos de proceso a los que debe ajustarse la manufactura se encuentra el composicional; en este sentido, el material de los lingotes de aleación Ag-In-Cd debe cumplir lo establecido en la norma ASTM C 752-03 con una condición adicional, a saber, la cantidad total de impurezas debe ser $\leq 1,10$ % en masa. La determinación de la composición química de los lingotes debe realizarse, en lo aplicable, de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM C 760-90 (aprobada nuevamente en 2002) o por métodos reconocidos. En este contexto, se han explorado métodos alternativos para caracterizar la composición tales como la Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser (LIBS por sus siglas en inglés) y el microanálisis por sonda de electrones en sus dos variantes, esto es, dispersivo en energía (EDS) y dispersivo en longitud de onda (WDS).

Uno de los problemas encontrados en el curso de los análisis por medio de la técnica WDS es el de la superposición de las líneas espectrales de mayor intensidad, aptas, por ese mismo motivo, para



cuantificar los aleantes con menor fracción másica (In y Cd)[4,5]. En la Figura 1 se muestra, a modo de ejemplo, la superposición de los espectros individuales de Ag, In y Cd en una región acotada tomada con el cristal analizador TAP, en donde puede observarse el solapamiento parcial o completo de las líneas espectrales de mayor intensidad.



Figura 1. Espectros WDS individuales de Ag, In y Cd, superpuestos en una región de interés acotada.

En este trabajo se presentan los resultados de mediciones de composición en aleaciones binarias Ag-Cd y ternarias Ag-In-Cd realizadas en la microsonda electrónica CAMECA SX Five de la Gerencia Materiales, CNEA. Se discuten los procedimientos utilizados para resolver el problema de la superposición de líneas espectrales y se calculan los errores de medición asociados, con miras a evaluar el potencial de esta técnica como método de referencia para el control composicional en la fabricación de las pastillas absorbentes Ag-In-Cd.

2. REFERENCIAS

1. M. Barrachin, Silver-Indium-Cadmium Absorber Material Properties, Comprehensive Nuclear Materials 2nd edition, Elsevier, 2020.

2. Bourgoin F; Couvreur F, Gosset D, Defoort F, Monchanin F, Thibault X, The behaviour of control rod absorber under irradiation. Journal of Nuclear Materials, 1999. 275(3): p. 296-304.

3. Fischer E, Gajavalli K, Mikaelian G, Benigni P, Rogez J, Decreton A, Barrachin M, Experimental study and thermodynamic modelling of the Ag-Cd-In system. Calphad, 2019. 64: p. 292-305.

4. Meeks N, Craddock P, The detection of cadmium in gold-silver alloys and its alleged occurrence in ancient gold solders. Archaeometry, 1991.33(1): p. 95-107.

5. Demortier G, Comment on "The detection of cadmium in gold-silver alloys and its alleged occurrence in ancient gold solders". Archaeometry, 1991. 33(1): p. 95-107, and reply. Archaeometry, 1992. 34(2): p. 305-310.



Jésica M. Herrera*, María José Galante, Facundo Altuna

División Polímeros Nanoestructurados. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: jesica.herrera@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los vitrímeros, también denominados redes covalentemente adaptables, son polímeros entrecruzados que tienen la capacidad de intercambiar segmentos de sus cadenas elásticas gracias a sus entrecruzamientos basados en enlaces dinámicos, mientras mantienen sus densidades de entrecruzamiento, lo que evita perder la integridad estructural de la pieza. Este proceso tiene importancia práctica por encima de la temperatura de activación de los enlaces dinámicos. A temperaturas superiores, los vitrímeros tienen la posibilidad de fluir bajo un campo de tensión adecuado a través del intercambio de segmentos de sus estructuras químicas.

La viscosidad asociada con este flujo disminuye muy lentamente al aumentar la temperatura por encima de la transición vítrea, de manera similar a la sílice inorgánica. Esto permite el termoformado de piezas hechas de vitrímeros epoxi similarmente a lo que ocurre con la fabricación de objetos hechos de vidrio inorgánico.

Además, la posibilidad de fluir por intercambio de enlaces covalentes conduce a un conjunto de propiedades sobresalientes como la reciclabilidad, la soldadura, la autorreparación y la relajación de tensiones que produjeron un creciente interés por estos nuevos materiales. [1–3] En estos casos la reparación se logra térmicamente, o por irradiación con luz uv-visible, aplicación de un esfuerzo mecánico, entre otros posibles estímulos. [4]

Entre los inconvenientes de la reparación de los materiales mediante calentamiento directo está la necesidad de calentar toda la pieza dañada, o al menos buena parte de ella, aun cuando el daño se encuentre localizado sólo en una parte de la misma. Una buena alternativa para solucionar esto es la activación de la autorreparación con luz, que ofrece un mejor aprovechamiento de la energía, además de la posibilidad de reparar el material sin contacto físico con el mismo, de manera remota. [5-6] Se ha mostrado, además, que un efecto que se puede observar junto con la autorreparación y puede contribuir a esta, es la memoria de forma. [7]

El azobenceno es una de las moléculas más conocidas con respuesta a la luz por su capacidad de cambiar sus propiedades ópticas y físicas bajo el estímulo apropiado. [8–10] Estos cambios se atribuyen a la isomerización reversible de los grupos azobenceno. La irradiación con luz ultravioleta convierte el isómero trans, termodinámicamente más estable, en su forma cis menos estable. La exposición al calor, luz visible o el almacenamiento en la oscuridad induce la recuperación del isómero cis a su contraparte trans. Los cambios geométricos y de polaridad que ocurren a través de esta conversión pueden transferirse a un nivel macroscópico, cuando las moléculas AZO están unidas a una cadena principal, y de esta manera afectan las propiedades de la matriz polimérica completa.

En el presente trabajo se logró sintetizar redes poliméricas con capacidad de reparación basadas en uniones covalentes dinámicas a partir de sistemas epoxi. Se estudió el efecto de la estructura química sobre las propiedades finales de las redes y el efecto de la inclusión de grupos AZO a los



Se realizaron ensayos para la obtención de vitrímeros basados en DGEBA entrecruzada con ácido glutárico (GA) y azofenol. Se obtuvo un material homogéneo, y se comprobó que el agregado del cromóforo no afecta la miscibilidad del ácido con la resina epoxi. Se evaluó cualitativamente la propiedad de autoreparación y relajación de tensiones, mediante calentamiento directo y por irradiación con una fuente lumínica UV-visible (360 nm y 700 mA). Como trabajo futuro resta realizar ensayos mecánicos por reometría para obtener resultados cuantificables.

Se espera que la mayor movilidad de las cadenas dada por los azobencenos en conjunto con el aumento de temperatura logrado por efecto fototérmico contribuya a una mayor rapidez en la reorganización de la red mediante los intercambios de enlaces dinámicos, resultando en una mejor reparación del material.

2. REFERENCIAS

1. Tian, Q., Yuan, Y.C., Rong, M.Z., and Zhang, M.Q. A thermally remendable epoxy resin. J. Mater. Chem, 2009. 19 (9), 1289.

2. Winne, J.M., Leibler, L., and Du Prez, F.E. Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective. Polym. Chem., 2019. 10 (45), 6091–6108.

5. Zhang, H., and Zhao, Y. Polymers with Dual Light-Triggered Functions of Shape Memory and Healing Using Gold Nanoparticles. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013. 5 (24), 13069–13075.

6. Feng, Z., Hu, J., Zuo, H., Ning, N., Zhang, L., Yu, B., and Tian, M. Photothermal-Induced Self-Healable and Reconfigurable Shape Memory Bio-Based Elastomer with Recyclable Ability. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019. 11 (1), 1469–1479.

7. Hornat, C.C., and Urban, M.W. Shape memory effects in self-healing polymers. Prog. Polym. Sci., 2020. 102, 101208.

8. Weber, C., Liebig, T., Gensler, M., Pithan, L., Bommel, S., Bléger, D., Rabe, J.P., Hecht, S., and Kowarik, S. Light- Controlled —Molecular Zippersl Based on Azobenzene Main Chain Polymers. Macromolecules, 2015.48 (5), 1531–1537.

9. Kienzler, M.A., Reiner, A., Trautman, E., Yoo, S., Trauner, D., and Isacoff, E.Y. A Red-Shifted, Fast-Relaxing Azobenzene Photoswitch for Visible Light Control of an Ionotropic Glutamate Receptor. J. Am. Chem. Soc., 2013. 135 (47), 17683–17686.

10. Kang, H.S., Kim, H.-T., Park, J.-K., and Lee, S. Light-Powered Healing of a Wearable Electrical Conductor. Adv. Funct. Mater., 2014. 24 (46), 7273–7283.

^{3.} Vaidyula, R.R., Dugas, P.-Y., Rawstron, E., Bourgeat-Lami, E., and Montarnal, D. (2019) Improved malleability of miniemulsion-based vitrimers through in situ generation of carboxylate surfactants. Polym. Chem., 10 (23), 3001–3005.

^{4.} Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac, F., and Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. Science, 2011. 334 (6058), 965–968.



Luciana Canepele⁽¹⁾, Luján Di Fonzo⁽¹⁾, Vera Alvarez⁽¹⁾, Jimena S. Gonzalez⁽¹⁾

¹ Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (COMP)- Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

jimena.s.gonzalez@gmail.com ; lucianacanepele@gmail.com ; lujan.difonzo@gmail.com

1. RESUMEN

La fusión entre la industria textil y cosmética dio lugar a los denominados cosmetotextiles. Los productos portan en su interior sustratos cosméticos duraderos que se liberan paulatinamente en el tiempo. Son considerados textiles cosméticos cuando los ingredientes injertados en los textiles son transferidos a la piel del usuario, y las cantidades transferidas son suficientes para garantizar beneficios.[1]

En términos de su influencia en la piel humana, los cosmetotextiles pueden clasificarse según su función para: adelgazar, hidratar, energizar, perfumar, refrescar, relajar, revitalizar, proteger contra los rayos UV y para mejorar la firmeza y la elasticidad de la piel.

Los cosmetotextiles están creciendo rápidamente y forman parte del estilo de vida de los clientes más potenciales de la actualidad. La toma de conciencia del cuidado ambiental y la búsqueda por lo natural provoca que la sociedad se acerque al cuidado de la salud y el cuerpo a través de recursos naturales en un entorno ecológico que promueve el bienestar.

La industria se encuentra en continuo crecimiento aunque todavía en una etapa neonatal, requiriendo de atención y financiación adecuada. Los esfuerzos conjuntos de diversas disciplinas buscan alcanzar objetivos difíciles en el campo de los cosmetotextiles.

En este contexto, se decidió desarrollar textiles funcionales con microgeles antimicrobianos y humectantes a partir de polímeros naturales biodegradables polielectrolitos (quitosano y fucoidano). Los microgeles se prepararon por el método de entrecruzamiento ionotrópico con quitosano y fucoidano como cápsula y vitamina A como principio activo.

Los microgeles fueron caracterizados química y morfológicamente y se les realizó ensayos de capacidad de encapsulamiento de vitamina A. La eficiencia de encapsulación (EE) se determinó de manera indirecta midiendo, en un espectrofotómetro UV-Vis, la absorbancia del sobrenadante que se obtuvo luego de desaglomerar las partículas previamente centrifugadas, a una misma longitud de onda, correspondiente al activo encapsulado. Los resultados obtenidos muestran que las microcápsulas tienen un tamaño de diámetro promedio de 5-10 um (micrografías SEM), la EE que se obtuvo fue de 64,34%.

Los microgeles se desarrollaron para proteger y controlar la liberación de vitamina A. Fueron incorporados a la tela de algodón previamente lavada, para evitar la existencia de impurezas, por medio de técnicas de agotamiento (padding) y de rodillo. Para mejorar el anclaje en el textil se utilizó una resina siliconada. Al mismo tiempo, se buscó optimizar tanto la obtención de los materiales como los procesos de impregnación de los mismos.

Actualmente, se están realizando varias pruebas para determinar la fijación de las microcápsulas en el textil, la eficiencia y su funcionalidad. Las micrografías mostraron que hay microcáspulas adheridas a las fibras de algodón del textil tratado. Por otro lado, las telas "perse" no contienen



carga microbiana luego de 24 h de incubación y los ensayos antimicrobianos mostraron un pseudohalo de inhibición frente a Staphylococcus aureus (bacteria comúnmente encontrada en la piel y causante de enfermedades intrahospitalarias)



Federico Cioffi⁽¹⁾, Franco Frettiz⁽¹⁾, Vera Álvarez⁽¹⁾, Leonardo Cano^{(1)*}

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): leonardo.cano@intema.gob.ar

1. RESUMEN

El consumo de agua con altas concentraciones en nitratos supone un riesgo para la salud, especialmente en los niños, provocando metahemoglobinemia, enfermedad caracterizada por inhibir el transporte de oxígeno en la sangre. Asimismo, los nitratos pueden formar nitrosaminas y nitrosamidas, compuestos potencialmente cancerígenos [1]. La contaminación por nitratos es una problemática lejos de ser solucionada de manera sencilla y a bajo costo y las tecnologías hoy disponibles, como la osmosis inversa, no están al alcance de la mayoría de la población afectada [2]. Además, es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de materiales ambientalmente "amigables". En este sentido, han aparecido los eco materiales, los cuales sustituyen a otros materiales de impacto ambiental negativo o que son capaces de ser utilizados para tratamientos de contaminación ambiental. Resulta atractivo que estos materiales puedan ser de origen natural y luego de simples tratamientos puedan ser reutilizados o re aprovechados para reducir la contaminación de aguas. Dentro de este grupo de materiales se destaca el quitosano, el cual se obtiene como subproducto de la industria pesquera y ha demostrado ser efectivo para la remoción de nitratos [3]. En este trabajo se sintetizaron hidrogeles de quitosano sometidos a un tratamiento de entrecruzamiento y funcionalización (protonación), para maximizar la integridad física y la capacidad de eliminación de nitratos respectivamente. Simultáneamente a los ensayos de remoción de estos distintos materiales, se fueron realizando otras caracterizaciones como: DSC, TGA y DTG, FTIR y DRX, buscando relacionarlas con el proceso de síntesis, de forma de optimizarlo y así obtener mejores resultados de eliminación de nitratos. Los hidrogeles de quitosano funcionalizado, mostraron muy buenos resultados en la remoción de nitratos en agua, del orden del 80% de adsorción como puede apreciarse en la figura 1. Por otro lado, se hizo un estudio para determinar la dosis óptima a utilizar en un sistema en batch y se evaluó las cualidades en la reutilización de las perlas de quitosano luego de ser tratadas con una solución de NaOH, obteniendo resultados eficientes en remoción luego de dos reúsos sobre el adsorbente. También se llevaron a cabo ensayos en batch sobre aguas reales donde se consiguió un porcentaje de remoción del 51%. La disminución en la eficiencia de remoción es debida a que las muestras de aguas reales presentan otros iones que compiten con los nitratos por los sitios de adsorción, que la solución ideal de nitratos no posee.

A partir de los resultados de remoción obtenidos, se estudió el proceso de adsorción con quitosano funcionalizado utilizando modelos matemáticos de isotermas y cinética de adsorción. Para el estudio de isotermas el modelo que mejor ajustó los datos experimentales fue el de Langmuir, mientras que la cinética de adsorción se corresponde con el modelo de pseudo segundo orden.



Figura 1. Remocion de Nitratos utilizando esferas de quitosano en Batch.

2. REFERENCIAS

1. Canter, L.W.; Nitrates in groundwater, Boca Raton: CRC, 1996.

2. Shrimali, M. & Singh, K. P. New methods of nitrate removal from water. Environmental Pollution 2001. 112 (0): p. 351–359.

3. Sowmya, A. & Meenakshi, S. An efficient and regenerable quaternary amine modified chitosan beads for the removal of nitrate and phosphate anions. Journal of Environmental Chemical Engineering 2013, 1:906–915.



Luciana B. Malbos*, Magdalena L. Iglesias-Montes, Viviana P. Cyras, Liliana B. Manfredi

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

*lucianamalbos@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

En los últimos años, con el aumento de la población mundial y con ella el aumento del consumo, ha crecido la preocupación por la contaminación ambiental y la acumulación de desechos. Los desechos plásticos representan un gran desafío para el medio ambiente. Estos problemas son predominantemente aportados por plásticos empleados para aplicaciones de corto plazo tales como envases y productos de un solo uso [1].

El poli (ácido láctico) (PLA) y el almidón son polímeros biodegradables y amigables con el medio ambiente que se utilizan como materiales en la fabricación de envases para sustituir a los derivados del petróleo [2].

Además de las evidentes ventajas medioambientales de estos materiales, también presentan algunas deficiencias en comparación con los polímeros comerciales, como en las propiedades mecánicas, procesabilidad, absorción de humedad, etc. Para superar estos inconvenientes, los biopolímeros se pueden modificar mediante la mezcla con otros polímeros, aprovechando las ventajas de cada uno, y también mediante el agregado de plastificantes. La mezcla de PLA y almidón combinaría las mejores propiedades mecánicas y la menor afinidad por el agua del PLA, con el menor costo del almidón, manteniendo la biodegradabilidad del material [3].

A partir de estudios previos [4], se determinó que la tributirina (TB) y el citrato de trietilo (TEC) son eficientes plastificantes del PLA, debido a que mejoraron sus propiedades térmicas, mecánicas y de barrera a la luz. En el presente trabajo, se estudió el efecto del agregado de almidón (Alm) a las películas de PLA plastificado con TB y TEC, con el fin de obtener un material totalmente natural y de menor costo, para ser utilizado en el área de envases.

Las películas se obtuvieron mediante el procedimiento de mezclado en estado fundido en un mezclador Brabender a una temperatura de 190°C, una velocidad del rotor de 50 rpm y tiempo total de mezclado de 8 minutos. A partir de las mezclas obtenidas, se prepararon películas por moldeo por compresión usando una prensa hidráulica, a 195°C y 75 kgf/cm² de presión por 5 min. Para la obtención de los distintos materiales se mantuvieron constantes las relaciones en peso entre cada componente, las cuales fueron PLA:plastificante 7:1, PLA:Alm 7:2 y Alm:plastificante 2:1. Es decir, para las mezclas ternarias esto equivale a un 70% en peso de PLA, 20% de Alm y 10% de plastificante, respecto a la mezcla final.

Se determinaron las propiedades térmicas de los materiales finales a partir de ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA). Se analizaron las propiedades mecánicas a partir de ensayos de tracción uniaxial. Se estudiaron las propiedades de barrera mediante el estudio de permeación de vapor de agua (WVP) y se comparó la hidrofilicidad de la superficie de los diferentes materiales a partir de la medida del ángulo de contacto de una gota de agua bidestilada sobre las películas.



Figura 1. Resultados de DSC (a) y de ensayos de tracción uniaxial (b)

La temperatura de transición vítrea (Tg) del PLA disminuye con el agregado de los dos plastificantes y no varía con el agregado de almidón (Figura 1(a)). Además, aunque la cristalinidad (Xc) del PLA aumenta con el agregado plastificante, la elongación de las películas también se incrementa (Figura 1(b)), por lo tanto, el efecto plastificante predomina sobre la cristalinidad cuando se lo somete a tracción uniaxial, logrando una gran deformación del material. No ocurre lo mismo cuando se agrega almidón al PLA plastificado, ya que la cristalinidad aumenta y la elongación alcanzada es menor a la del PLA puro. La utilización de TB como plastificante logró una mayor elongación del material y menor Tg en comparación al TEC, con o sin agregado de almidón.

En comparación con la película de PLA, la permeación de vapor de agua fue mayor con el agregado de plastificante y aún más con el agregado de almidón. En general el agregado de plastificantes de bajo peso molecular incrementa el volumen libre, favoreciendo la difusión del agua a través de las películas. Las muestras plastificadas con TEC mostraron mejores propiedades de barrera al vapor de agua que las plastificadas con TB.

A su vez, mediante la medida del ángulo de contacto, se determinó que la hidrofilicidad del material es mayor cuando este se encuentra plastificado con TEC o TB indistintamente, y/o mezclado con almidón, seguramente debido al incremento de los grupos polares, como los oxhidrilos, en las películas. Por otro lado, el agregado de plastificante no modificó la resistencia a la degradación térmica del PLA mientras que el agregado de almidón disminuyó la temperatura de inicio de la degradación.

2. REFERENCIAS

1. Justin Koh J., Xiwen Zhang, Chaobin He, Fully biodegradable Poly(lactic acid)/Starch blends: A review of toughening strategies. International Journal of Biological Macromolecules, 2018. 109: p. 99-113.

2. Salazar-Sánchez M.R., Campo-Erazo S.D., Villada-Castillo H.S., Solanilla-Duque J.F. Structural changes of cassava starch and polylactic acid films submitted to biodegradation process. International Journal of Biological Macromolecules, 2019. 129: p. 442–447.

3. Müller P., Bere J., Fekete E., Mocz J., Nagy B., Kallay M., Gyarmati B., Pukanszky Allen B., Interactions, structure and properties in PLA/plasticized starch blends. Polymer, 2016. 103: p 9-18.

4. Iglesias-Montes M.L., Malbos L.B., Manfredi L.B., Cyras V.P. Efecto de diferentes plastificantes sobre las propiedades del poli(ácido láctico). SAM-CONAMET International Congress of Metallurgy and Materials, Mar del Plata, Argentina, 2022, Conference Abstract.



Magdalena L. Iglesias-Montes, Luciana B. Malbos*, Liliana B. Manfredi, Viviana P. Cyras

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

Contactos: mliglesias@fi.mdp.edu.ar; *lucianamalbos@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Hoy en día, el mercado de los envases de alimentos se encuentra en continuo crecimiento para cumplir con los requerimientos cada vez más demandantes de la población mundial. Por lo tanto, muchos esfuerzos se centran en desarrollar envases que tengan propiedades específicas, como mecánicas, térmicas, ópticas y de barrera, para garantizar la calidad integral del producto [1]. Además, las razones ambientales han orientado la demanda de envases hacia los biodegradables y no derivados de recursos fósiles. El poli (ácido láctico), PLA, es un polímero termoplástico que se puede producir a partir del ácido láctico obtenido mediante la fermentación de recursos renovables. El PLA posee varias propiedades interesantes que incluyen biodegradabilidad, biocompatibilidad, buenas propiedades mecánicas y procesabilidad. Por estas razones, el PLA es un candidato interesante para producir materiales de embalaje biodegradables [2]. En muchas aplicaciones de envasado se utilizan películas poliméricas preparadas mediante extrusión, en consecuencia, un requisito importante para los materiales de embalaje es poseer flexibilidad a temperatura ambiente. En este sentido, en general se utilizan plastificantes para modificar las propiedades físicas y disminuir la fragilidad inherente del PLA haciéndolo más apto para esta aplicación [3].

En este trabajo se estudió el efecto de diferentes plastificantes sobre las propiedades del PLA utilizando glicerol (gly), sorbitol (s), citrato de trietilo (TEC) y tributirina (TB) (Figura 1-A) mediante el procedimiento de mezclado en estado fundido en un mezclador Brabender a una temperatura de 190°C, una velocidad del rotor de 50 rpm y tiempo total de mezclado de 8 minutos. Una vez obtenidos los productos fundidos, se prepararon películas por moldeo por compresión usando una prensa hidráulica, a 195°C y 75 kgf/cm² de presión por 5 min. La relación PLA:plastificante seleccionada fue de 7:1 en todos los casos, lo que equivale a un porcentaje de plastificante de 12,5% en peso de mezcla final. Se caracterizaron los materiales mediante la evaluación de las propiedades térmicas (DSC, TGA), las propiedades mecánicas en tracción uniaxial y la transmisión de la luz utilizando un espectrofotómetro UV/vis. Los resultados se encuentran resumidos en la Figura 1-B-C-D.

La adición de plastificante condujo a una disminución de la temperatura de transición vítrea (Tg) del PLA. La Tg disminuyó de la siguiente manera: PLA> PLA-s > PLA-gly > PLA-TB > PLA-TEC. Con el agregado de TB y TEC se registraron descensos de alrededor de 15°C y 22°C, respectivamente, en la Tg del PLA, indicando su eficacia como plastificantes. También se observaron descensos en las temperaturas de cristalización (Tc) y fusión (Tm). El índice de cristalinidad (Xc) del PLA aumentó notablemente con la incorporación de glicerol y TB.

La degradación térmica del PLA se vio perjudicada por la presencia de sorbitol y glicerol, generando una notoria disminución de la temperatura de máxima velocidad de degradación (T_{max}) , debido probablemente a la abundante presencia de oxhidrilos en las estructuras químicas



de ambos plastificantes (Figura 1-A). Al contrario, no se registraron cambios en la T_{max} para PLA-TB y PLA-TEC, con respecto al PLA.

Todas las películas resultaron ser transparentes, mediante el estudio del porcentaje de transmitancia de la luz en la región visible del espectro (400-700 nm). Se observó una menor transmitancia para PLA-s, alcanzando un valor máximo de 80%T.

Respecto a las propiedades mecánicas, la elongación a rotura aumentó notablemente para los materiales PLA-TB y PLA-TEC, de acuerdo a la disminución en las Tg, manteniendo prácticamente constantes los valores de módulo elástico.

Finalmente, TB y TEC fueron los plastificantes más compatibles y eficientes para mejorar las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera a la luz del PLA, sin detrimento de su comportamiento de degradación térmica. Los hallazgos de este estudio proporcionaron la base para nuevas investigaciones, llevadas a cabo por el grupo de trabajo, de obtención y caracterización de materiales a partir de PLA plastificado con el agregado de almidón [4], con el fin de abaratar costos y obtener un material completamente biodegradable.



Figura 1. A) *Estructura química de los plastificantes ecológicos; B*) *caracterización térmica, C*) *espectros UV-visibles, y D*) *curvas de tensión-deformación para las películas de PLA plastificadas.*

2. REFERENCIAS

1. López, O. V., Castillo, L. A., Garcia, M. A., Villar, M. A., & Barbosa, S. E. "Food packaging bags based on thermoplastic corn starch reinforced with talc nanoparticles". Food Hydrocolloids 43 (2015): p. 18-24.

2. Rajeshkumar, G., Seshadri, S. A., Devnani, G. L., Sanjay, M. R., Siengchin, S., Maran, J. P., ... & Anuf, A. R. "Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites–A comprehensive review." Journal of Cleaner Production 310 (2021): 127483.

3. Garcia-Garcia, D., Carbonell-Verdu, A., Arrieta, M. P., López-Martínez, J., & Samper, M. D. "Improvement of PLA film ductility by plasticization with epoxidized karanja oil." Polymer Degradation and Stability 179 (2020): 109259.

4. Malbos L. B., Iglesias-Montes M. L., Cyras V. P., Manfredi L. B. "Caracterización de películas de poli (ácido láctico) plastificado y almidón." SAM-CONAMET International Congress of Metallurgy and Materials, Mar del Plata, Argentina (2022) Conference Abstract.

CARACTERIZACIÓN DE DOLOMÍAS NACIONALES CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA FABRICACION DE MATERIALES REFRACTARIOS

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Luis C. Resio⁽¹⁾, Edgardo F. Irassar⁽²⁾, A. G. Tomba Martinez⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

⁽²⁾Laboratorio de micropartículas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.

*Correo Electrónico: luiscarlos.resio@intema.gob.ar

1. RESUMEN

La dolomita ha capturado la atención de numerosos investigadores debido, en parte, a que es la materia prima mineral más abundante para la producción de materiales refractarios [1] y la más económica [2]. Es un carbonato doble de calcio y magnesio de fórmula química $CaMg(CO_3)_2$ [3], y se encuentra en la naturaleza como constituyente mayoritario de la roca llamada "dolomía" [4]. La calcinación de la dolomita produce doloma, de fórmula MgO•CaO, que consiste de una matriz de óxido de calcio con cristales embebidos de óxido de magnesio [3]. Ésta presenta una elevada temperatura de formación de líquido (punto eutéctico a 2370 °C), que justifica su empleo como materia prima refractaria [5].

En la línea de investigación de la que forma parte este trabajo, se estudian dolomías de origen nacional, con el objetivo a largo plazo de valorizar estos minerales, que se aplican actualmente en productos de menor valor agregado, con vistas a la reactivación de las economías regionales.

En particular, en este trabajo se lleva a cabo la caracterización de dos minerales dolomíticos que serán evaluados como candidatos para la fabricación de ladrillos refractarios básicos: dolomía de San Juan, Formación La Flecha (D-SJ) y, dolomía de Olavarría, Sierras Septentrionales, Provincia de Buenos Aires (D-OL). Se cuenta con muestras de los minerales en las siguientes formas: fragmentos de roca (de ~ 10 cm de lado), polvo < 7200mm obtenido por trituración de la roca y polvo < 100 mm proveniente de la molienda en molino de bolas de este último.

Para la caracterización de los minerales se utiliza un conjunto de técnicas. Se evalúan las distribuciones de tamaño de partícula de los polvos por tamizado (< 7200 mm) y granulometría láser (< 100 mm) y se determina la superficie específica de los polvos por el método BET. La composición química de los minerales se analiza usando la técnica de fluorescencia de Rayos X (XRF) y empleando el método titrimétrico establecido en la norma ASTM C-25-2011 [6]. Además, se lleva a cabo el análisis mineralógico por difracción de Rayos X (XRD); para la cuantificación de las fases se usa el método de Rietveld. La densidad picnométrica se determina usando kerosén como líquido de inmersión. Las medidas de densidad global y porosidad (abierta, cerrada y total) de los minerales se llevan a cabo sobre fragmentos de las rocas usando el método de Arquímedes con kerosene [7] como líquido de inmersión. Además, el análisis textural se complementa con la técnica de porosimetría por intrusión de mercurio. La resistencia mecánica a la compresión diametral de la roca (s_F) se determina sobre probetas cilíndricas extraídas de los fragmentos, sobre la base de la norma ASTM D3967–16 [8]. Por último, el comportamiento térmico de los minerales se estudia mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA/TGA) de muestras en polvo; el barrido se lleva a cabo hasta 1300°C, en aire.

Por FRX se determina que el mineral D-SJ contiene MgO 15,92 % m/m y un total de impurezas (expresadas como sesquióxidos) de 4,39% m/m mientras que en D-OL se determina un 18,18 % m/m de MgO y 6,08 % m/m de impurezas. En términos generales, el método titrimétrico arroja



resultados comparables. Como fases mayoritarias, en ambas muestras, se determinan dolomita (D-SJ ~ 91 % m/m; D-OL:~95 % m/m) acompañada de impurezas tales como calcita y cuarzo, lo cual resulta consistente con los valores de densidad picnométrica: D-SJ: 2,95 ± 0,06 g/cm³; D-OL: 2,99 ± 0,07 g/cm³. Además, el mineral D-SJ exhibe una menor porosidad aparente (1,22 ± 0,04 % respecto a 5 ± 2 % para D-OL) y una granulometría más gruesa de acuerdo al análisis por tamizado, con un tamaño medio de partícula de 2982 y 1000 µm para D-SJ y D-OL, respectivamente. Sin embargo, el análisis por el método BET arroja para las dolomías D-SJ y D-OL valores de superficie específica muy similares: $2,7\pm 0,1$ y $2,62\pm 0,02$ m²/g respectivamente. El mineral de San Juan resulta más resistente mecánicamente que el de Olavarría: S_F = 237 ± 23 MPa para D-SJ y S_F = 213 ± 25 MPa para D-OL. Por análisis térmico se determina que la descomposición de los minerales ocurre entre 300 y 1100 °C en ambos casos, con pérdidas de peso de 44,7145±0,0003 y 44,66±0,02 % para D-SJ y D-OL, respectivamente.

2. REFERENCIAS

[1] SCHULZE-BERGKAMEN H, Eric L, EBNER C. High Quality Doloma Refractories—Essential for Stainless Steel Production. China's Refractories 2021;30:22.

[2] Banerjee S, Rankovic L. Refractories for basic oxygen and electric furnace steel making in the USA. Transactions of the Indian Ceramic Society 1982;41:171-5.

[3] Schacht C. Refractories handbook. CRC Press; 2004. p. 183-99.

[4] Arroqui Langer A. Estudio Genético y del Potencial de Magnesio de las Dolomías de la Formación Zonda (Cámbrico Superior), en la Sierra de Villicum - San Juan [Tésis doctoral]. San Juan: Universidad Nacional de San Juan; 1998.

[5] Kashaninia F, Sarpoolaky H, Bagheri A, Naghizadeh R, Zamanipour M. IMPROVING HYDRATION RESISTANCE OF MAGNESIA-DOLOMA REFRACTORIES BYIRON OXIDE ADDITION. Iranian Journal of Materials Science and Engineering 2011;8:34-40.

[6] ASTM C-25-11 - Standard Test Methods for Chemical Analysis of Limestone, Quicklime, and Hydrated Lime. United States 2011.

[7] Ghasemi-Kahrizsangi S, Karamian E, Ghasemi-Kahrizsangi A, Desheikh HG, Soheily A. The impact of trivalent oxide nanoparticles on the microstructure and performance of magnesite-dolomite refractory bricks. Materials Chemistry and Physics 2017;193:413-20.

[8] ASTM D3967-16. Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens. United States 2016.



USO DE ESCORIA DE HORNO DE ARCO ELÉCTRICO COMO CATALIZADOR PARA LA OXIDACIÓN FENTON DE BISFENOL A

F. Bocero *, N. Inchaurrondo *, L. Fasce^{*(1)}

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

⁽¹⁾lfasce@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La escoria de horno de arco eléctrico (EAF) es un residuo industrial que contiene distintos óxidos metálicos, entre los cuales se encuentra un alto porcentaje de óxidos de hierro. Estos óxidos se utilizan ampliamente como catalizadores para reacciones de oxidación tipo Fenton heterogéneo debido a su buen potencial de óxido-reducción y a la generación de radicales altamente activos (OH•) en contacto con agentes oxidantes (por ejemplo, H_2O_2). El uso de EAF en este tipo de procesos ofrece varios beneficios para el tratamiento de contaminantes orgánicos: buena actividad catalítica, fácil separación y rentabilidad [1]. En este trabajo, se estudió el uso de EAF, proveniente de una importante industria siderúrgica nacional, para la remoción de bisfenol A (BPA) en solución acuosa a pH 3. El BPA es un compuesto muy utilizado en la fabricación de policarbonatos y resinas epoxi; su remoción de efluentes acuosos ha capturado el interés científico tras ser recientemente clasificado como como un potencial disruptor endócrino. Se realizaron ensayos de caracterización fisicoquímica de la EAF y se llevaron a cabo ensayos de reacción en un reactor discontinuo a distintas temperaturas y cargas de EAF.

La EAF empleada es un material granulado fino (diámetros de partícula entre 1 y 10 mm) que tiene un área superficial muy baja ($S_{BET}=0.9 \text{ m}^2/\text{g}$) y un diámetro promedio de poro de 12.2 nm. La caracterización realizada por EDX indica que la EAF contiene un 23.8 % en peso de Fe, entre otros (Tabla 1). Los ensayos de TGA bajo atmósfera de aire evidenciaron una pérdida de masa entre 400 y 800°C consistente con la descomposición de hidróxidos de Mg y Ca y de CaCO₃; y una ganancia de masa a temperaturas mayores a 900°C, coherente con la presencia original de FeO en la EAF (que se oxida a Fe₂O₃ a altas temperaturas).

 \overline{C} AlCa Elemento 0 Mg Si Mn Fe 38.4 2.3 5.3 19.5 % (P/P) 4 4.3 2.423.8

Table 1. Composición elemental de la EAF determinada por EDX.

Se realizaron experimentos de oxidación Fenton heterogéneo para tratar una solución acuosa de BPA de 20 ppm de concentración inicial, empleando un reactor discontinuo de 0.75 L de capacidad bajo agitación vigorosa y en presencia de H_2O_2 como agente oxidante. Los ensayos se realizaron a 25 y 50°C, empleando tres dosis de catalizador diferentes:0.1; 0.5 y 1 g/L y un tiempo de 150 min. Se mantuvo el pH de la mezcla reactiva entre 2.8 y 3, mediante el agregado de HNO₃ durante toda la reacción. Se agregó inicialmente la dosis estequiométrica de H_2O_2 (teniendo en cuenta la reacción de oxidación completa de BPA a CO₂ y H₂O). La concentración de H₂O₂ se siguió por el método analítico de la glicemia, agregándose una nueva dosis cuando se volvió indetectable. Se midió la concentración de BPA por el método de la aminoantipirina y se siguió el carbono orgánico total (TOC), el cual es una medida de la mineralización del BPA.

En todas las condiciones de reacción, se logró remover exitosamente el BPA en los primeros



minutos de la operación. Sin embargo, tal como se muestra en la Figura 1, el grado de mineralización alcanzado dependió de la temperatura y de la carga de EAF en el reactor. La disminución de TOC alcanzó valores del 58% a los 150 minutos de reacción para 50°C y 0.5 g/L de EAF. Por otra parte, no se observaron mejoras en la remoción del carbono orgánico total al incrementar la carga de catalizador de 0.5 a 1 g/L para ninguna de las dos temperaturas ensayadas, mientras que el incremento fue notorio entre 0.1 y 0.5 g/L para 25°C.



Figura 1. Evolución temporal de la conversión de TOC (%) para distintas temperaturas y cargas de EAF.

Se realizaron ensayos adicionales sin el agregado de EAF en el reactor (blancos) a 25 y 50°C. En estas condiciones se obtuvieron conversiones de BPA del 55% solo por acción del agente oxidante (H_2O_2), pero no se obtuvo una disminución del carbono orgánico total (0 % TOC). Por lo tanto, el agregado de la EAF favoreció no solo la remoción sino la mineralización del BPA. Finalmente, se comprobó que, al finalizar los experimentos, existe Fe lixiviado en la solución y que su concentración (del orden de 1 a 10 ppm) es proporcional a la concentración de EAF en el reactor. Este valor resultó mucho menor que el requerido en procesos Fenton homogéneos [2]. Este trabajo demuestra la potencial aplicación de la EAF (tal cual se reciben como residuos de la industria siderúrgica) como catalizador para la remoción efectiva del BPA de efluentes acuosos mediante procesos de oxidación Fenton. Actualmente, se encuentran en realización experimentos que permitirán discernir si el uso de las EAF conduce a un proceso catalítico verdaderamente heterogéneo o si es la presencia del Fe lixiviado (catálisis homogénea donde la EAF actúa como dosificador) la que provoca la generación de los radicales OH•, que se sabe son la especie activa en la mineralización de contaminantes orgánicos [3].

2. REFERENCIAS

1. Nasuha N., Ismail S., Hameed B.H. Activated electric arc furnace slag as an effective and reusable Fenton-like catalyst for the photodegradation of methylene blue and acid blue 29. Journal of Environmental Management 196 (2017) 323-329. 2. Wang N., Zheng T., Zhang G. Wang, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment, Journal of Environmental Chemical Engineering, 40 (2016) 762-787.

3. Kuan, C.-C., Chang, S.-Y., Schroeder, S. L. M. (2015). Fenton-Like Oxidation of 4-Chlorophenol: Homogeneous or Heterogeneous? Industrial & Engineering Chemistry Research, 54(33), 8122–8129.



SÍNTESIS Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE ALÚMINA MESOPOROSA DOPADA CON FE Y CU PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS

Natalia Inchaurrondo ⁽¹⁾, Felipe Fages ⁽¹⁾, Laura Fasce ⁽¹⁾ y Carla di Luca ^{(1)*}

⁽¹⁾ Div. Catalizadores y Superficies, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata (B7606WV), Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): cardiluca@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La creciente demanda de agua y la conciencia sobre la presencia de contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas e industriales han alarmado a la comunidad científica y al sector industrial sobre la necesidad de aplicar tecnologías de tratamiento más eficaces para la remoción de estos compuestos. En este sentido, la aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada intensificada por la incorporación de materiales mesoporosos con estructura jerárquica ofrece una alternativa de intervención interesante para la remoción completa de contaminantes emergentes, tales como los compuestos farmacéuticos (Phac's) [1]. En este trabajo se sintetizaron catalizadores basados en alúmina mesoporosa ordenada (MA) dopada con Fe y Cu (MA-Fe, MA-Cu y MA-Fe,Cu) mediante la metodología de autoensamblaje inducido por evaporación del solvente [2], en forma subsiguiente los materiales se ensayaron en la oxidación tipo-Fenton heterogénea de diferentes Phac's, tales como sulfametoxazol (SMX), diclofenac (DCF) y ciprofloxacina (CIP).

Los resultados de caracterización mostraron la formación de óxidos mixtos con estructura amorfa (DRX) y mesoporosidad ordenada (MET y Fisisorción de N_2), exhibiendo elevadas áreas superficiales específicas en torno a los 300 m²/g, un volumen de poros de 0,9 cm³/g y una distribución de tamaño de poro angosta centrada alrededor de 100 Å (Figura 1).



Figura 1. Caracterización de los catalizadores mesoporosos: A) Micrografía MET de MA-Fe y B) Distribución de tamaño de poros por Fisisorción de N₂.

La caracterización de las propiedades catalíticas de los materiales mesoporosos dopados con Fe y Cu se estudió a partir de ensayos de oxidación tipo-Fenton llevados a cabo en un reactor tipo tanque agitado discontinuo a: T = 40 °C, [catalizador] = 1 g/L, [H₂O₂] = 2,9 mmol/L (dosis estequiométrica), [Phac's] = 20 mg/L y t = 180 min. Los efluentes tratados fueron monitoreados en términos de concentración de Phac's (HPLC y/ó UV-Vis), consumo de agente oxidante, Carbono Orgánico Total (COT), evolución de pH y lixiviado de especies activas en el medio de reacción. La Tabla 1 muestra un resumen de los principales resultados de reacción expresados en términos de conversión a 180 min. A partir de ellos se puede concluir lo siguiente: i) el catalizador basado en Cu (MA-Cu) provee el mejor desempeño oxidativo en condiciones de pH casi neutro (#3, #4 y #5); ii) el catalizador de Fe mejora su desempeño a pH ácido, aunque la cantidad de hierro solubilizado aumenta notablemente (#1 y #2) y iii) la combinación de Fe y Cu en el catalizador bimetálico (MA-Fe,Cu) permite mejorar el desempeño oxidativo (#6), no obstante la actividad catalítica podría deberse exclusivamente a la presencia de Cu. Sobre la base de estos resultados, se espera aplicar el catalizador que mostró el mejor desempeño oxidativo (MA-Cu) en la oxidación de otras moléculas orgánicas, tales como DCF y CIP, estudiar la influencia de la naturaleza de la matriz del efluente acuoso y estudiar la vida útil del material en un reactor operado en modo continuo.

(

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Ensayo	Catalizador	pН	X_{SMX} (%)	X_{H202} (%)	X _{тос} (%)	Lixiviado (mg/L)
#1	MA-Fe	5	37	39	28	0,15
#2	MA-Fe	3	65	53	70	3,30
#3	MA-Cu	3	61	50	60	4,50
#4	MA-Cu	5	100	73	59	1,16
#5	MA-Cu	7	37	63	28	0,2
#6	MA-Fe-Cu	5	64	70	47	0,08 Fe ; 0,8 Cu

Tabla 1. Resumen de resultados de oxidación tipo-Fenton para el antibiótico sulfametoxazol.

2. REFERENCIAS

1. N. Thomas, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. Journal of Hazardous Materials, 2021. 404: p. 124082.

2. N. Inchaurrondo, C. di Luca, F. Mori, A. Pintar, G. Žerjav, M. Valiente, C. Palet, Synthesis and adsorption behavior of mesoporous alumina and Fe-doped alumina for the removal of dominant arsenic species in contaminated waters. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. 7: p.102901.



INFLUENCIA DEL AGREGADO DE Sb SOBRE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS CERÁMICAS LIBRES DE PLOMO DE COMPOSICIÓN (K,Na)NbO3

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Florencia Gibbs⁽¹⁾, Leandro Ramajo⁽¹⁾, Federico Cavalieri⁽²⁾, Javier Camargo⁽¹⁾, Miriam Castro⁽¹⁾, Mauro Difeo^{(1)*}

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

⁽²⁾ Centro de Investigaciones en Métodos Computacionales (CIMET), Universidad Nacional del Litoral, CONICET, Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): maurodifeo@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Actualmente los cerámicos de circonato-titanato de plomo (Pb(Zr,Ti)O₃-PZT) son los materiales más utilizados y estudiados para aplicaciones tales como actuadores, sensores o transductores, gracias a su alta sensibilidad. Sin embargo, estos materiales poseen contenidos de óxido de plomo (PbO) que son considerados tóxicos y peligrosos, razón por la cual es necesario profundizar en el estudio y desarrollo de materiales libres de plomo que nos permitan reproducir las excelentes propiedades de los piezoeléctricos tradicionales. Como posible solución a este problema, se han estudiado piezoeléctricos con estructuras perovskita, basados en titanatos de bario, bismuto y sodio BaTiO₃ (BT), Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT) y niobatos de sodio y potasio K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ (KNN), como potenciales candidatos para sustituir los materiales ricos en plomo. No obstante, el salto cualitativo en la búsqueda de una alternativa real al PZT se produjo con la aparición del trabajo de Saito y col. [1]. Este trabajo introdujo varias ideas novedosas que hicieron posible, que un material como el KNN pasara a ser una alternativa real al PZT. En primer lugar los autores diseñaron composicionalmente la formación de un borde de fase morfotrópico (MPB), en el sistema (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-LiTaO₃, entre las diferentes estructuras cristalinas pseudo-illmenita, LiTaO₃, y tipo perovskita, (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃). De este modo, adicionaron el LiSbO₃ a sus composiciones debido a su mayor electronegatividad en comparación con el Nb⁺⁵, provocando que con la adicción de Sb⁵⁺ y Ta⁵⁺ la perovskita de KNN tuviera un mayor carácter covalente.

En general las sustituciones de Li⁺ decrecen la temperatura de sinterización de las cerámicas, incrementan la temperatura de Curie y desplazan a menores temperaturas la transición ortorrómbica-tetragonal [2-4].

Sin embargo, las adiciones elevadas de Li⁺ pueden llegar a producir la aparición de fases secundarias con estructura tipo bronce de wolframio [4]. Las adiciones de Ag⁺ producen cambios similares a los observados por el Li⁺ [5-6], mientras que las sustituciones de Ta⁺⁵ producen un aumento en la temperatura de sinterización e incrementan tanto la temperatura de Curie (TC) como la temperatura de la fase de transición (TO-T)[7]. Además, se ha observado que adiciones elevadas de Ta⁺⁵ producen transiciones ferro-paraeléctricas difusas de tipo relaxor [7]. En el caso de la sustitución con Sb⁵⁺ [8], este produce una mejora en la densificación incrementando el tamaño de grano [8] y, al igual que en el caso del Ta⁺⁵, produce un descenso de ambas temperaturas de transición, TO-T y TC. Como principal diferencia entre el Sb⁺⁵ y Ta⁺⁵ está el menor limite de solución sólida del Sb⁺⁵ que favorece la rápida formación de transiciones ferro–paraeléctrica difusas.

A fin de analizar el efecto del Sb⁺³ en la estructura de la perovskita KNN, en este trabajo se sinterizaron polvos del sistema ($K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04}$)($Nb_{0.9-x}Ta_{0.10}Sb_x$)O₃ (KNL-NTS) por reacción en estado sólido, previa activación mecanoquímica de los precursores. Los precursores, se mezclaron en medio alcohólico durante 3 horas en molino planetario, empleando diferentes



contenidos de antimonio ($K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04}$)($Nb_{0.9-x}Ta_{0,10}Sb_x$)O₃ (KNL-NTS) (x= 0,00; x= 0,02 y 0,04). Posteriormente, los polvos se conformaron en discos por prensado uniaxial y se sinterizaron a 1125°C durante 2 horas. La densidad de las muestras sinterizadas fue determinada mediante el método de Arquímedes. Posteriormente, los cerámicos fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX), y Espectroscopía Raman. Las propiedades dieléctricas en el intervalo de frecuencia entre 100Hz y 1MHz se midieron en un rango de temperatura entre (30 °C y 500 °C), también se realizaron ciclos de histéresis para determinar la naturaleza ferroeléctrica de las muestras.

En la figura 1 se observan las curvas de permitividad real y tangente de pérdidas en función de la temperatura para diferentes concentraciones de Sb. Se aprecia que el incremento en el contenido de Sb reduce la temperatura de Curie de 400 °C, típica de los cerámicos basados en K₀, Na₀, NbO₃ [9], a aproximadamente 280 °C; que es característica de la formulación reportada por Saito y col. $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})$ $(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ [1]. Esto implica que, como se mencionó anteriormente, el antimonio, no sólo modifica el enlace covalente y mejora el sinterizado, sino que también modifica la temperatura de transformación ferro a paraeléctrica debido a un cambio de estructura. Asimismo, teniendo en cuenta que el pico en la curva de permitividad real vs. temperatura mantiene sus características y sólo se desplaza a menores valores, es posible afirmar que este cambio también se produce sin un incremento en el grado de desorden de la estructura cristalina.



Figura 1. Curvas de pérdidas dieléctricas (A) y permitividad real (B) en función de la temperatura para distintas concentraciones de Sb (x= 0,00; x= 0,02 y x= 0,04) en (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.9x}Ta_{0.10}Sb_x)O_3

2. REFERENCIAS

1. Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori K., Homma, T., Nagaya, T., and Nakamura, M., "Lead-free piezoceramics". Nature (London), 2004. 432(7): p. 84.

2. von Hippel, A., "Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate". Rev. Mod. Phys, 1950. 22(3): p.221.

3. Takenaka, T., Nagata, H.,"Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics". J. Eur. Ceram. Soc, 2005. 25(12): p. 2693-2700.

4. Song, J. S., Jeong, S. J., Kim, I. S., Lee, D. S. and Park, E.C., "Piezoelectric and Dielectric Properties in Grain Oriented (Bi0.5Na0.5)TiO3-BaTiO3". Ferroelectrics, 2006. 338(1): p. 3-8.

5. Wang, Y., Wu, J., Xiao, D., Zhu, J., Yu, P., Wu, L. and Li, X., "Piezoelectric properties of (Li, Ag) modified (Na0.50K0.50)NbO3 lead-free ceramics with high Curie temperature". Journal of the alloys and compounds, 2008. 462(S 1-2): p. 310-314.

6. Wang, Y., Wu, J., Xiao, D., Wua, W., Zhang, B., Zhu, J., Yu, P. and Wu, L., "High Curie temperature of (Li, K, Ag)-modified (K0.5Na0.5)NbO3 lead-freepiezoelectric ceramics". Journal of the alloys and compounds, 2009. 472(I 1-2): p. L6-L8.

Chang, Y., Yang, Z., Xiong, L., Liu, Z. and Wang, Z., "Phase Structure, Microstructure, and Electrical Properties of Sb-Modified (K,Na.Li)(Nb,Ta)O3 Piezoelectric Ceramics". J. Am. Ceram. Soc., 2008. 91: p. 2211-2216.
 Lin, D., Kwok, K. W., Lam, K. H. and Chan, H. L. W., "Structure and electrical properties of (K0.5Na0.5)NbO3–LiNbO3 lead-

free piezoelectric ceramics". J. Appl. Phys, 2007. 101: p. 74111.

9. Ramajo, L., Castro, M., del Campo, A., Rubio-Marcos, F.. "Influence of B-site compositional homogeneity on properties of (K0.44Na0.52Li0.04)(Nb0.86Ta0.10Sb0.04)O3-based piezoelectric ceramics". J Euro Ceram Soc, 2014. 34(10): p. 2249-2257.



Pamela B. Ramos^{(1,3)*}, Florencia Jerez⁽²⁾, Marcelo F. Ponce^(2,3), Marcela A. Bavio^(2,3)

⁽¹⁾INMAT. CIFICEN (CICPBA-CONICET-UNCPBA), Argentina. ⁽²⁾INTELYMEC. CIFICEN (CICPBA-CONICET-UNCPBA), Argentina. ⁽³⁾Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de los Alimentos, Facultad de Ingeniería, UNCPBA, Olavarría, Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): pamela.ramos@fio.unicen.edu.ar

1. RESUMEN

La contaminación atmosférica, causada por emisiones gaseosas de origen antropogénico, es sin dudas uno de los factores más nocivos para los ecosistemas [1]. En el año 2017, La Organización Meteorológica Mundial reportó que la concentración de CO₂ alcanzó las 403 ppm, presentando un nuevo récord mundial y un aumento cercano a 145% respecto a la era preindustrial [2]. En busca de posibles soluciones, en las últimas décadas se han investigado una gran variedad de materiales aplicados a la captura de gases de efecto invernadero que contribuyen al cambio climático global. Los biocarbones activados son materiales de carbón porosos de gran interés para su uso como materiales adsorbentes porque pueden ser sintetizados fácilmente a partir de residuos y desechos de biomasa. Este tipo de materiales sintetizados a partir de materias primas orgánicas tienen buena conductividad, alta superficie, resistencia química y mecánica, estabilidad térmica y una estructura de poros controlada que les permiten ser utilizados como materiales adsorbentes [3]. Numerosos grupos de investigación han sintetizado diversos materiales carbonosos a partir de materias primas naturales o residuos sólidos de origen vegetal provenientes de industrias agropecuarias, entre ellos se encuentran la cascarilla de arroz, leche de coco, sacarosa, cáscara de plátano, naranjas, descartes de bodega, seda, proteínas, soja, cáñamo, yogur, derivado de la cáscara del mangostán, entre otros [4-7]. El proceso de producción de cerveza genera grandes cantidades de residuos de biomasa que son principalmente utilizados como suplemento alimenticio para animales de granja o se disponen en rellenos sanitarios. Desde este trabajo se propone el reúso y valorización del residuo de la industria cervecera para la producción de biocarbones activados que tengan una elevada selectividad al CO_2 , sean regenerables y aplicables en gran escala. El residuo, bagazo de cerveza (B) se secó en estufa a 100°C por 3h. Luego, el proceso de carbonización se llevó a cabo en una mufla en ausencia de oxígeno, y la velocidad de calentamiento fue de 4 °C min⁻¹. La temperatura de carbonización fue de 500°C que se mantuvo constante durante 2h. El material carbonizado (BC) se colocó en un horno tubular donde se realizó la activación química con KOH (80% p/v) en diferentes condiciones: relación de impregnación: 1/1, 3/1, 6/1; temperatura de activación: 500°C (BCA500 6/1), 600°C (BCA600 6/1), 700°C (BCA600 6/1); durante 2h. Los biocarbones activados (BCA) fueron colocados en recipientes cerrados para luego evaluar su capacidad de captura. Se realizó la caracterización del residuo (B) mediante análisis termogravimétricos (TG) (equipo SHIMADZU DTG-60/60H en N₂), como resultado se obtuvo que la mayor pérdida de peso es de 46.7% para un rango de temperatura entre 250°C y 400°C por lo que la temperatura de carbonización seleccionada fue de 500°C. En la Figura 1a), micrografía SEM a 2000x para el biocarbon activado que presenta mayor capacidad de adsorción de CO₂, se puede observar una superficie porosa con presencia de grietas y pequeñas cavidades. Los biocarbones (BC y BCA) se caracterizaron por isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K medidas en un equipo Micromeritics ASAP 2000. La superficie específica se calculó a partir del modelo de Brunauer-Emmet y Teller (SBET). El volumen de microporos es de 1.022 m³/g y el volumen total de poros es de 0.916 m³/g para BCA activado a 600°C con una relación de impregnación de 6/1 (KOH/carbón). En la Figura 1b) se muestran los resultados obtenidos para los diferentes biocarbones en relación a la capacidad de adsorción de CO₂ y la SBET para los biocarbones obtenidos en diferentes condiciones. Las capacidades de adsorción de CO₂ puro se obtuvieron utilizando un equipo de adsorción volumétrica de alta presión, VTI Scientific Instruments HVPA-100, a 1bar. El rango de presión utilizado en las mediciones fue de 0 a 6 bar. La Figura 1b) muestra los resultados obtenidos de S_{BET} y capacidad de adsorción de CO₂ para los diferentes biocarbones. El biocarbon (C=BCA600 6/1) presenta una capacidad de adsorción de 123.2 mgCO₂/g y un S_{BET} de 1581.03 m²/g.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Los resultados muestran que el residuo de bagazo de cerveza es un excelente precursor para la preparación de materiales porosos y que la síntesis de biocarbones activados realizada con KOH como agente activante presentan una alta eficiencia para aplicaciones como adsorbente de CO².



Figura 1. a)*Micrografias SEM de biocarbon activado de bagazo de cerveza (2000X) y b) capacidad de adsorción de CO₂ y SBET para los biocarbones. A=BC, B=BCA500 6/1, C=BCA600 6/1, D=BCA700 6/1, E=BCA600 3/1, F=BCA600 1/1.*

2. REFERENCIAS

[1] U. Kamran, S-J. Park. Chemically modified carbonaceous adsorbents for enhanced CO2 capture: A review. Journal of Cleaner Production 290. 2021. 125776. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125776.

[2] WMO GREENHOUSE GAS BULLETIN, The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2017. Nro. 14, 22 11/2018.

[3] Jing Wang, Shuang Chen, Jia-yu Xu, Li-cheng Liu, Ji-cheng Zhou, Jin-jun Cai, High-surface-area porous carbons produced by the mild KOH activation of a chitosan hydrochar and their CO2 capture. New Carbon Materials 36 (6). 2021. 1081-1090. https://doi.org/10.1016/S1872-5805(21)60074-4.

[4] F. O. Ochedi, Y. Liu, Y. G. Adewuyi. Process Safety and Environmental Protection 139. 2020. 1-25.

[5] X. Zhao, H. Chen, F. Kong, Y. Zhang, S. Wang, S. Liu, L. A. Lucia, P. Fatehi, H. Pang. Chemical Engineering Journal 364. 2019.226-243.

[6] P. W. Xiao, Q. Meng, L. Zhao, J. Li, Z. Wei, B. Han. Materials & Design 129. 2017. 164-172.

[7] J. Lee, X. Yang, S. Cho, J. Kim, S. Lee, D. C. W. Tsang, Y. Ok, E. E. Kwon. Applied Energy 185. 2017. 214-222.



DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y EVALUACIÓN DE ACOLCHADOS AGRÍCOLAS BASADOS EN ÁCIDO POLILÁCTICO Y ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Matias Menossi^{(1)*}, Bárbara Maria Tomadoni⁽¹⁾, Vera Alejandra Alvarez⁽¹⁾, Leandro Nicolás Ludueña⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina.

* matiasmenossi@conicet.gov.ar

1. RESUMEN

Los acolchados agrícolas representan una de las aplicaciones más difundidas entre las prácticas agrícolas actuales, y consisten en películas poliméricas que se colocan sobre el suelo para aumentar humedad, temperatura, evitar crecimiento de malezas y como liberación controlada de nutrientes. Entre sus ventajas, podemos citar: aumento en el rendimiento de cultivos, produce una menor dependencia de agroquímicos, y mejora la eficiencia de agua en el uso [1]. En la actualidad, el polímero que mayoritariamente se emplea como acolchado agrícola es el Polietileno Lineal de Baja Densidad (LDPE), material no biodegradable derivado del petróleo. Entre sus desventajas: (1) finalizado el ciclo de cultivo deben ser manualmente retirados, tarea económicamente desfavorable. (2) Gran desconocimiento sobre su disposición final y, en su mayoría, se acumulan para luego quemarlos [2]. (3) Los desechos de los acolchados agrícolas tradicionales deben tratarse como residuos peligrosos debido a que contienen una amplia variedad de agrotóxicos [3].

Por tales motivos, la utilización de películas biodegradables resultaría deseable para contribuir a prácticas agrícolas más sostenibles y sustentables [1]. El almidón es un biopolímero capaz de reemplazar a los acolchados tradicionales ya que presentan peso, densidad, capacidad de manipulación similar a los films de LDPE, es biodegradable, económico y no deja residuos tóxicos [4]. El almidón termoplástico (TPS) se obtiene incorporando agentes plastificantes, aplicar presión y esfuerzos de cortes a elevadas temperaturas; sin embargo, el TPS no puede usarse de manera directa debido a su gran hidrofilicidad y retrogradación que afectan a las propiedades termo-mecánicas [1]. Por tal motivo, una manera de disminuir su hidrofilicidad a través de la incorporación de biopolímeros hidrofóbicos, tales como el ácido poliláctico (PLA). El PLA es considerado uno de los materiales biocompostables más prometedores para reemplazar a los derivados del petróleo [5]. El PLA también posee inconvenientes tales como baja resistencia al impacto, fragilidad, baja estabilidad térmica y elevada permeabilidad a gases y a vapor de agua. Una forma de solucionar estas desventajas, consiste en la incorporación de plastificantes [6]. Debido a la falta de afinidad química entre el PLA y el TPS, una estrategia empleada es la adición de agentes compatabilizantes capaz de interaccionar con los grupos funcionales de ambos polímeros para mejorar las propiedades de estas mezclas [7]. En este contexto, el campo de investigación sobre diferentes formas de mezclar el PLA+TPS es un tema de gran actualidad tanto en el ámbito científico como tecnológico. El objetivo de este trabajo es brindar una solución a esta problemática mediante el desarrollo de distintas formulaciones de películas biodegradables TPS+PLA variando factores del proceso y utilizando un mezclador discontinuo.

Materiales

Almidón de maíz (Buffalo®), glicerol (Kubo), ácido esteárico (AE, Kubo), PLA (NatureWorks®), polietilenglicol (PEG, biopack), ácido cítrico (AC, Kubo).

Diseño de experimentos

Al ejecutar un diseño experimental incompleto, se puede determinar qué factores tienen más



influencia en las variables de respuesta, y determinar la importancia de sus interacciones. Un diseño factorial de 2 niveles sirve para este propósito y requiere 2^4 corridas para construir un modelo, más tres réplicas del punto central. Se tuvieron en cuenta los siguientes factores: temperatura de mezclado (T, 170-180-190°C), tiempo de mezclado (t, 3-5-7 minutos), velocidad de rotación de los tornillos (rpm, 60-80-100), porcentaje de PEG en relación a la cantidad de PLA (%PEG, 0-2.5-5%p/p) y porcentaje de compatibilizante en relación a la cantidad total de la formulación (%AC, 0-2-4%p/p).

Preparación de las películas

Los materiales se mezclaron (PLA previamente seco a 90°C) en una proporción PLA:TPS=25:75. El TPS fue plastificado utilizando una proporción almidón:glicerol=70:30 y un 0.5% p/p de AC sobre el total del TPS. Los materiales fueron colocados en un mezclador tipo Haake y se prepararon láminas en prensa hidráulica con la siguiente metodología: 1) p=0 kg/cm², T=180°C y t=10 min; 2) p=75 kg/cm²; T=180°C y t=10 min; y 3) p=75 kg/cm², T=30°C. Ensayos mecánicos

Los ensayos mecánicos se realizaron en una Instron EMIC 23-50, celda de carga 100 N y velocidad de 1mm/s para las diferentes formulaciones. Las muestras se ensayaron luego de dos semanas de prensado, almacenadas a 25°C y 60% de humedad relativa. Los ensayos se realizaron por triplicado.

Corrida	$T (^{\circ}C)$	rpm	t (min)	% PEG (%p/p)	% AC (% p/p)	YM (MPa)	E (MPa)	E. (%)
1	170	60	3	0	4	-	-	-
2	170	60	3	5	0	50.15 ± 15.84	0.96 ± 0.16	5.20 ± 1.70
3	190	60	3	0	0	16.48 ± 4.69	0.51 ± 0.02	8.20 ± 1.62
4	190	60	3	5	4	-	-	-
5	170	60	7	0	0	12.41 ± 5.44	0.33 ± 0.11	4.31 ± 2.05
6	170	60	7	5	4	-	-	-
7	190	60	7	0	4	-		-
8	190	60	7	5	0	4.24 ± 0.18	0.16 ± 0.03	11.24 ± 4.08
9	170	100	3	0	0	7.41 ± 0.02	0.32 ± 0.07	6.77 ± 0.61
10	170	100	3	5	4	-	-	-
11	190	100	3	0	4	-	-	-
12	190	100	3	5	0	3.65 ± 2.01	0.09 ± 0.05	4.98 ± 0.69
13	170	100	7	0	4	-	-	-
14	170	100	7	5	0	12.83 ± 1.93	0.30 ± 0.10	6.73 ± 0.79
15	190	100	7	0	0	8.71 ± 0.91	0.31 ± 0.04	8.10 ± 1.36
16	190	100	7	5	4	-	-	-
17	180	80	5	2.5	2	-	-	-
18	180	80	5	2.5	2	-	-	-
10	180	80	6	2.5	2			

Tabla 1. Diseño de experimentos factorial y propiedades mecánicas.

Conclusión

Se obtuvieron películas de TPS+PLA utilizando glicerol y PEG como agentes plastificantes, AE como lubricante y AC como agente compatibilizante. Las formulaciones que contenían AC no se pudieron ensayar mecánicamente, ya que estos materiales presentaban una composición viscosa. El AC no cumplió su rol como agente compatibilizante. Los valores máximos de YM y E se obtuvieron agregando un 5% de PEG, a 170°C, a 60 rpm y un tiempo de mezclado de 3 minutos. Se continuará, por un lado, buscando la formulación optimizada con los datos obtenidos y, por otro lado, con la modificación del agente plastificante y compatibilizante para mejorar las propiedades mecánicas.

2. REFERENCIAS

- 1. FAO, Versión resumida, El Futur. La Agric. y La Aliment. (2017) 44.
- 2. G. Colla, S. Nardi, M. Cardarelli, A. Ertani et al. Sci. Hortic. (Amsterdam). 196 (2015) 28-38.
- 3. M. Mitrus, A. Wojtowicz, M. Leszek, Thermoplastic Starch: Biodegradable Polymers and Their Practical Utility, 2009.
- 4. S.H. Imam, D.F. Wood, M.A. Abdelwahab, et al. Polym. Mater. Nanocomposites. (2012) 5–32.
- 5. D. Briassoulis, C. Dejean. J. Polym. Environ. 18 (2010) 384-400.
- 6. T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil, D. Bressler. J. Mater. Chem. A. (2013) 13379–13398.
- 7. K. Martinez Villadiego, M.J. Arias Tapia, J. Useche, D. Escobar Macías. J. Polym. Environ. (2021)
SENSOR ELECTROQUÍMICO DE GRAFITO/OXIDO DE GRAFENO PARA DETECCIÓN DE IONES DE COBRE EN MEDIO ACUOSO

(

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Sara Adrissa B. Simões⁽¹⁾, Giselly A. de Souza^(1,2), Grazielle O. Setti⁽³⁾, José Ricardo C. Salgado⁽²⁾, Márcio Sousa Góes^{(1,2)*}

⁽¹⁾ Grupo Interdisciplinar em Materiais Avançados e Funcionais (GIMavFun), Instituto Latino-Americano de Ciencias da Vida e da Natureza (ILACVN), Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.

⁽²⁾ Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade, Instituto Latino-Americano de Tecnologia,

Infraestrutura e Território (ILATIT), Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.

⁽³⁾ Universidade Estadual Paulista, Campus Presidente Prudente, Presidente Prudente, São Paulo, Brasil.

*Correo Electrónico (autor de contacto): marcio.goes@unila.edu.br

1. RESUMEN

La búsqueda del desarrollo sustentable ha sido un desafío constante para la comunidad científica. Este interés se debe a la creciente demanda de nuevos materiales y su aplicación en dispositivos que puedan satisfacer las necesidades de la sociedad, en especial que tengan una máxima eficiencia, confiabilidad y rápida respuesta, y sobre todo tengan un bajo coste y reducido impacto medioambiental. En esta línea se destacan los dispositivos analíticos electroquímicos fabricados en papel (ePAD, del inglés, electrochemical paper-based analytical device) [1], debido a sus amplias posibilidades de aplicación y su versatilidad en los métodos de fabricación. Por lo tanto, este trabajo tuvo como objetivo preparar ePAD's elaborados en pasta conductora de grafito y óxido de grafeno para detectar iones metálicos contaminantes en medio acuoso.

Entre los diferentes iones metálicos contaminantes están los de cobre. El cobre es un elemento esencial para los organismos vivos en pequeñas cantidades. Sin embargo, la ingestión de agua que contiene altas concentraciones del metal puede producir náuseas, vómitos, dolor abdominal y diarrea. El óxido de grafeno (OG) utilizado se preparó mediante un método de exfoliación química que partía del grafito comercial, el método Hummer modificado [2]. Este método propone mejoras al método tradicional del Hummer, permitiendo aumentar el rendimiento y generar menos residuos que su antecesor. Así, en esta etapa del trabajo se analizó el Límite de Detección (LD) y Cuantificación (LC) de iones de cobre, en medio acuoso, con concentraciones de CuSO₄·5H₂O en 0,5 mol·L⁻¹ KCl en el intervalo de 6,00-0,05 mmol·L⁻¹. El rendimiento del ePAD se evaluó mediante voltametría de onda cuadrada y los parámetros utilizados fueron: 25 Hz (frecuencia), 100 mV (amplitud), 1 mV (potencial de paso) y rango de potencial de -0.5 a +0.2 V. Para los sistemas con óxido de grafeno se observa cambio en el proceso de transferencia de carga en la interface electrodo/solución. Nuestros resultados enseñan que para muestras con 1 y 2 % con OG se tiene una mejora en el LD y LC de 70% y 96%, respectivamente, cuando se compara con la muestra sin óxido de grafeno (SOG). Estos resultados demuestran que ePAD a base electrodos grafito/oxido de grafeno tienen potencial para el análisis de muestras contiendo iones

de cobre.





Figura 1. Curva corriente vs potencial para las muestra sin (SOG) y con óxido de grafeno (OG).

2. REFERENCIAS

^{1.} T. R. Oliveira, W. T. Fonseca, G. O. Setti and R. C. Faria. Fast and flexible strategy to produce electrochemical paper-based analytical devices using a craft cutter printer to create wax barrier and screen-printed electrodes. Talanta, 2019. 195: p. 480-489. 2. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide. ACS nano, 2010. 4(8): p. 4806-4814.

PELÍCULAS DE Fe₂O₃ APLICADOS COMO ELECTRODOS PARA SUPERCAPACITORES

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Ana Paula Gomes da Silva Castro^(1,2), Giselly A. de Souza^(1,2), Cristian Stanhaus^(1,2), Fábio Plut⁽¹⁾, Janine C. Padilha^(1,2), José Ricardo C. Salgado⁽¹⁾, Márcio Sousa Góes^{(1)*}

⁽¹⁾ Grupo Interdisciplinar em Materiais Avançados e Funcionais (GIMavFun), Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza (ILACVN), Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), C.P. 2044, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.

⁽²⁾ Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT), Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), C.P. 2044, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.

*Correo Electrónico (autor de contacto): marcio.goes@unila.edu.br

1. RESUMEN

Entre los sistemas de almacenamiento, los supercapacitores tienen el proceso de carga y descarga de carga eléctrica en el orden de unos pocos segundos, además de tener la capacidad de proporcionar altas densidades de energía y un largo tiempo de ciclo de vida. Sin embargo, los materiales utilizados en los supercapacitores tienen, en general, un alto costo y/o baja estabilidad de operación. Así, se estudian nuevos electrodos para aplicaciones en supercapacitores, ya que se buscan materiales de menor costo, mayor estabilidad y mayores capacitancias. En este trabajo se desarrollaron películas basadas en a-Fe₂O₃, con el objetivo de su aplicación en supercapacitores [1]. Los polvos de a-Fe₂O₃ (precursores de las películas nanoestructuradas) se prepararon en un molino de alta energía, durante 45 horas de molienda, a partir del precursor de a-FeO(OH) [2]. Se depositaron películas preparadas a partir de polvos de a-Fe₂O₃ mediante dispersión mecánica sobre óxidos conductores transparentes a base de óxido de estaño dopado con flúor.

Todas las películas fueron tratadas térmicamente a 500 °C durante 30 min, con y sin grafeno. El grafeno fue preparado a partir de una muestra comercial (2DM), con la cual hicimos su suspensión en alcohol isopropílico [3]. Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía de barrido y voltametria cíclica. El resultado de la difracción de rayos X muestra que el material (polvo) resultante de la molienda tiene dos fases (a-Fe₂O₃ y FeO(OH)). En cuanto a las películas, solo se observaron las fases a-Fe₂O₃ después del tratamiento térmico, al mezclar a-Fe₂O₃ y "grafeno". Se puede observar mediante microscopía electrónica de barrido que las películas sintetizadas tienen características superficiales similares, con partículas a escalas de <1 μm. Se realizaron mediciones de voltametría cíclica para todas las películas a base de a-Fe₂O₃ en una solución electrolítica de Na₂SO₄ (1 mol \cdot L⁻¹), en una configuración de tres electrodos con una ventana de potencial de 0 a -1,0 V vs Ag/AgCl (3 mol \cdot L⁻¹), con una velocidad de barrido de 10 a 150 mV·s⁻¹. Como electrodos para supercapacitores, las películas a base de a-Fe₂O₂-"grafeno" (FF8GmL) presentaron una pequeña mejora (26,3-5,7 $F \cdot g^{-1}$, en función de la velocidad de barrido) en la capacitancia específica, en comparación a los electrodos sin "grafeno" (FF) (22,7- $3,5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, en función de la velocidad de barrido). Mientras, para la muestra con más "grafeno" (FF10GmL) aún una inhibición en el proceso capacitivo. La mejora puede tener relación con la sinergia entre las partículas del a-Fe₂O₃ y "grafeno". Los resultados preliminares muestran que las películas preparadas pueden ser interesantes para aplicación en supercapacitores.





Figura 1. Capacitancia especifica vs velocidad de barredura para las películas de a-Fe₂O₃sin (FF) y con "grafeno" (FF8GmL y FF10GmL).

2. REFERENCIAS

1. Yadav, A. A., Deshmukh, T. B., Deshmukh, R.V., Patil, D. D., Chavan, U. J.. Electrochemical supercapacitive performance of Hematite α -Fe2O3 thin films prepared by spray pyrolysis from non-aqueous medium. Thin Solid Films, 2016.616: p. 351-358.C. 2. Stanhaus, C., Alves, L. L. S., Ferrari, J. L., Padilha, J. C., Sousa Góes, M.. Hematite (α -Fe2O3) pure and doped with Eu3+ obtained by high-energy ball milling process. Materials Chemistry and Physics, 2020.254: p. 123385.

3. Cayambe, M., Zambrano, C., Tene, T., Guevara, M., Tubon Usca, G., Brito, H., Molina, R., Coello-Fiallos, D., Caputie, L. S., Vacacela Gomez, C. Dispersion of graphene in ethanol by sonication. Materials Today: Proceedings, 2021. 37: p. 4027-4030.



Paula V. López^{(1,2)*}, María F. Hernández^(1,2), María S. Conconi^(1,2), Nicolás M. Rendtorff^(1,2)

⁽¹⁾Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Universidad Nacional de La Plata, CIC-CONICET La Plata-UNLP, M.B. Gonnet, Argentina.

⁽²⁾ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.

* Correo Electrónico (autor de contacto): plopez@cetmic.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

Los materiales cerámicos porosos de mullita $(3Al_2O_3.2SiO_2)$ son utilizados en aplicaciones tecnológicas de catálisis, filtración y aislamiento térmico, en las cuales es de gran interés la búsqueda de mejoras en las propiedades termomecánicas y el diseño microestructural de los mismos. La mullita presenta excelentes propiedades termomecánicas y es ampliamente difundida, se obtiene a partir de materias primas fuentes de alúmina y sílice, y puede desarrollar un tipo de microestructura con granos en forma de agujas (mullita secundaria) a temperaturas superiores a ~1250 °C. Estas agujas, presentan propiedades mejoradas que otras morfologías debido a su alta relación de aspecto, mejoran la eficiencia de filtración y refuerzan la microestructura [1]. Un aditivo que favorece la formación de este tipo de microestructura es el trióxido de molibdeno (MoO₃), ya que actúa disminuyendo la temperatura de formación de fase líquida, y también funciona como plantilla epitaxial de crecimiento [2].

El objetivo de este trabajo es profundizar en el estudio y caracterización de materiales de mullita desarrollados a partir de arcillas caoliníticas puras y alúmina calcinada e incorporar un aditivo formador de agujas. Posteriormente, correlacionar las propiedades de la arcilla con las propiedades del cerámico obtenido.

El método de procesamiento elegido en este trabajo es el método cerámico. Las materias primas utilizadas son dos arcillas caoliníticas patrón, KGa-1 y KGa-2, de alta y baja cristalinidad respectivamente, alúmina calcinada A16SG y heptamolibdato de amonio tetrahidratado $((NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O)$ como precursor de MoO₃. La proporción de aditivo seleccionada fue de 7% p/p. Se conformaron probetas prismáticas de 3x3x20 mm³ mediante prensado uniaxial y se trataron térmicamente a 1500 °C durante 2 hs. Se realizaron ensayos de caracterización de propiedades de los materiales obtenidos. Por un lado, se midió la contracción lineal de los materiales sinterizados. También fueron determinadas la porosidad y densidad aparentes, con el método de inmersión de Arquímedes, y la distribución de tamaño de poros de las muestras con la técnica de porosimetría por intrusión de mercurio. Por otro lado, un análisis de difracción de rayos X (DRX) permitió identificar las fases cristalinas presentes en las muestras sinterizadas y cuantificar las fases por el método de Rietveld. También se evaluó a temperatura ambiente la resistencia mecánica a la flexión en 3 puntos y se observó la microestructura por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los materiales presentaron porosidades mayores a 40 % en las muestras con aditivo (K1AM y K2AM) y menores a 25 % en muestras sin aditivo (K1A y K2A). En las muestras con aditivo se observó menor contracción lineal y densidad aparente debido al crecimiento de granos aciculares a diferencia de las muestras sin aditivo en las cuales no se formaron las agujas. Además, por SEM se observaron diferencias morfológicas entre el tipo de agujas formadas en los materiales K1AM y K2AM (Figura 1), probablemente debido a la diferencia de cristalinidad de las arcillas. En

SAN MARDELPLATA CONAMET MARDELPLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

cuanto a la distribución de tamaño de poros se tienen poros aparentes por debajo de 1 μ m de tamaño en todas las muestras. La tendencia del tamaño medio de poro en los materiales estudiados es la siguiente: K2AM > K1AM > K1A > K2A (Figura 1). Lo que demuestra que los materiales con fase de mullita acicular incrementan la porosidad abierta y el tamaño medio del poro. El análisis de DRX-Rietveld determinó una proporción de mullita entre 93-98 %. Los valores de resistencia mecánica a la flexión fueron de 55-58 MPa para los materiales sin aditivo y de 36-47 MPa para los materiales con aditivo. Los resultados obtenidos proporcionan información útil para establecer estrategias definitivas para el diseño de materiales de mullita porosa acicular con excelentes prestaciones mecánicas y microestructurales.



Figura 1. Microestructura acicular de los materiales K1AM y K2AM; Distribución de tamaño de poro (curvas acumulativas normalizadas) de los materiales sinterizados a 1500°C.

2. REFERENCIAS

1. Chen, X., Mullite whisker network reinforced ceramic with high strength and lightweight, Journal of Alloys and Compounds, 2017. 700(0): p. 37–42.

2. Zhu, Z., Fabrication and catalytic growth mechanism of mullite ceramic whiskers using molybdenum oxide as catalyst, Ceramics International, 2017. 43(2): p. 2871-2875.



Caren Rosales^{(1)*}, Talia Echeverría⁽¹⁾, Valeria Pettarin⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina.

* caren.rosales@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los films plásticos multicapa son muy utilizados en la industria alimentaria ya que reúnen las propiedades de varios polímeros en un mismo envase. Sin embargo, su creciente mercado no ha ido acompañado de un adecuado plan de valorización y reciclaje, generando actualmente un gran volumen de basura y sin soluciones adecuadas a los residuos plásticos mal gestionado [1,2]. A través de este trabajo, se explora la viabilidad del reciclaje de la bolsa de leche comercial multicapa. Los objetivos son obtener películas con un rendimiento lo suficientemente bueno para ser utilizadas en sobres de comercio electrónico (películas monocapa negra o tricapa blancoblanco-negro); impactar en la cadena de valor de las bolsas de leche al reingresar como materia prima materiales reciclados; y disminuir la brecha entre la academia, la industria y los consumidores finales.

Para ello, se aplicaron diferentes condiciones de reprocesamiento y se utilizaron mezclas con compatibilizante y polietileno virgen en diferente contenido. Sin embargo, la burbuja soplada no se desarrolló correctamente debido a la falta de homogeneidad que provocó grietas y agujeros, y las películas no pudieron procesarse satisfactoriamente. Parecía que estos defectos eran causados por una fusión no homogénea de EVOH, debido a las diferencias en la temperatura de fusión entre EVOH y LDPE.

Las películas sopladas obtenidas se caracterizaron mediante la realización de pruebas FTIR, térmicas, de permeación de agua y reológicas. Se investigó el comportamiento mecánico en tracción (en ambas direcciones de soplado) e impacto con caída de dardo. Se estudió el comportamiento de fractura cuasiestática para evaluar el rendimiento general de las películas. Se empleó la metodología del trabajo esencial de fractura (EWF) para determinar la energía asociada a la iniciación del proceso de fractura y la energía asociada a la deformación durante el proceso.



Figura 1. (a) Regressión lineal utilizada para obtener los valores we de las muestras de LDPE tanto en MD como en TD. Especímenes de LDPE post mortem en las direcciones MD (derecha) y TD (izquierda), ambas en relación con a/W=0,3. (b) Regressión lineal utilizada para obtener los valores we,y de las muestras de LDPE tanto en MD como en TD cuando se aplicó la partición de energía.



Se encontró que las propiedades analizadas de las películas multicapa y recicladas dependen en gran medida de su composición. La adición de solo un 2% del compatibilizante adecuado puede mejorar el comportamiento mecánico. Sin embargo, también se encontró que una gran cantidad de compatibilizante tiene un impacto negativo en el desempeño de las películas, ya que puede aglomerarse y actuar como concentrador de tensiones inhibiendo la deformación plástica. Por último, se obtuvo una película con buen desempeño incorporando un 20% de material reciclado que es viable en condiciones industriales. Además, esta película se puede reciclar aún más, lo que contribuye a una economía circular. Los resultados evidencian la relevancia de este trabajo como paso inicial, enfatizando la necesidad de investigaciones adicionales.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

2. REFERENCIAS

1. Plastics Europe. Association of plastic manufacturers. Plastics -Situation 2018: An analysis of European plastics production, demand and waste data. [cited 2019 September]; Available from: https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/619-plastics-facts-2018.

2. Kaiser, K., M. Schmid, and M. Schlummer, Recycling of polymer-based multilayer packaging: a review. Recycling, 2018.3(1)



(

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Ariel Gonzalez ^{(1)*}, Natalia Fagali ⁽¹⁾, Eduardo Prieto ⁽¹⁾, Patricia Schilardi ⁽¹⁾ y MónicaFernández Lorenzo ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, CC16 Suc4, La Plata 1900, Buenos Aires, Argentina.

*agonzalez@inifta.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

En los últimos años se ha reportado un incremento en las infecciones persistentes y/o crónicas asociadas a prótesis metálicas. Esto se debe en gran parte al desarrollo de cepas bacterianas multiresistentes a las terapias antimicrobianas convencionales, siendo Staphylococcus aureus la principal bacteria involucrada en las infecciones de materiales implantables [1]. Para combatir esta problemática, se han propuesto diversas alternativas nanotecnológicas como el empleo de nanopartículas de plata y recubrimientos antimicrobianos. Recientemente, las nanotecnologías ecocompatibles o "verdes" han cobrado relevancia al proponer la utilización de compuestos naturales derivados de plantas para el desarrollo de productos antimicrobianos, ya sean nanopartículas o nanopelículas (Npe), que ayuden a prevenir la formación de biofilms evitando la generación de cepas resistentes [2]. En el presente trabajo se comparan las NPe de dos compuestos naturales isoméricos, timol y carvacrol, formados sobre la superficie de Ti (Ti-TOH y Ti-Carv, respectivamente) por el método de "dip-coating". Las mismas se caracterizaron fisicoquímicamente y a través de observaciones nanoscópicas. Asimismo, se evaluaron su actividad antimicrobiana contra S. aureus y su citocompatibilidad con células pre-osteoblásticas. Muestras de Ti pulido (sin recubrimiento) se utilizaron como grupo control.

La caracterización fisicoquímica por AFM mostró que las NPe de timol y carvacrol adsorbidas sobre Ti presentan una estructura compacta y recubren parcialmente la superficie de Ti. Los perfiles nanométricos obtenidos por AFM mostraron espesores menores para Ti-TOH (30 a 80nm) que para Ti-Carv (50 a 120nm). Los espectros obtenidos por ATR-FTIR demostraron que ambas NPe se forman sobre la superficie de Ti por oxidación espontánea de los grupos –OH de los compuestos fenólicos a grupos cetónicos.

La actividad antimicrobiana de Ti-TOH y Ti-Carv se determinó por tinción mediante el kit Live/Dead BacLight® luego de incubar las muestras con S. aureus durante 24h. Asimismo, se evaluó el efecto de las NPe sobre la producción de la matriz extracelular formada por biofilms luego de 24h de incubación mediante la tinción de la matriz con el colorante Sypro Ruby®. Los resultados se encuentran resumidos en la Tabla 1. Luego de 24h de exposición de las NPe con S. aureus se determinó que más del 99% de las bacterias adheridas sobre Ti-TiOH y Ti-Carv estaban muertas, en cambio, en las muestras control (Ti sin nanopelículas) el porcentaje de células vivas fue mayor al 99%. En cuanto a la producción de matriz extracelular, se observó que disminuye drásticamente en presencia de Ti-TOH y Ti-Carv. Estos resultados sugieren que las NPe ensayadas presentan gran actividad antimicrobiana.



Tabla 1. Determinación de la actividad antimicrobiana de Ti-TOH y Ti-Carv frente a S. aureus.*Indica diferencias significativas (p < 0.01).

Muestra	Live/Dead		Sypro Ruby	
	Bacterias vivas	Bacterias muertas	(% de área cubierta por matriz	
			en relación al Ti control)	
Ti control	>99%	<1%	100%	
Ti-TOH	<1% *	>99%*	< 10%*	
Ti-Carv	<1%*	>99%*	< 10%*	

Por otra parte, se determinó la citocompatibilidad de las NPe con células pre-osteoblásticas MC3T3-E1 evaluando la adhesión y viabilidad mediante la tinción con naranja de acridina. Las células se sembraron sobre las muestras y se incubaron durante 1, 2, 5 y 7 días, luego se colorearon con naranja de acridina y se determinó el porcentaje de área cubierta con respecto al Ti control. Los resultados demostraron que ambas NPe presentan buena citocompatibilidad a largo plazo con células pre-osteoblásticas. Sin embargo, Ti-Carv exhibió una pequeña disminución de la viabilidad celular a lo largo del tiempo con relación al control, mientras que Ti-TOH presento un leve incremento de la viabilidad celular (Figura 1). El análisis estadístico indico que no hay diferencias significativas entre las muestras de Ti-TOH y Ti-Carv con relación al control, pero si las hay entre ellas en todas las condiciones ensayadas. Estos resultados sugieren que la adhesión y proliferación de las células MC3T3-E1 es sensible a la presencia de las NPe formadas por el timol y el carvacrol, siendo las NPe de timol las más favorables para lograr una mayor viabilidad celular.



Figura 1. Viabilidad celular de células MC3T3-E1 sobre las muestras con y sin nanopelículas. Las muestras de Ti-TOH y Ti-carv no muestran diferencias significativas con respecto al control, pero si presentan diferencias entre ellas. * Indica diferencias significativas (p<0.01).

Finalmente, se puede concluir que la utilización de compuestos naturales como el timol y carvacrol para producir nanopelículas antimicrobianas sobre materiales de Ti es una estrategia eficaz para prevenir y combatir la formación de biofilms, presentando adecuada citocompatibilidad con células pre-osteoblásticas.

2. REFERENCIAS

1. Ghilini, F., Rodriguez Gonzalez, M. C., Miñán, A. G., Pissinis, D. E., Creus, A. H., Salvarezza, R. C., and Schilardi, P. L. (2018). Highly Stabilized Nanoparticles on Poly-L-Lysine-Coated Oxidized Metals: A Versatile Platform with Enhanced Antimicrobial Activity. ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 23657–23666.

2. Bertuola, M., Miñán, A., Grillo, C. A., Cortizo, M.C., Fernández Lorenzo de Mele, M.A. Corrosion protection of Az31 alloy and constrained bacterial adhesion mediated by a polymerized coating obtained from a phytocompound. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 172, 187-196.3



Rafael G. Estrada Moyano⁽¹⁾, Natalia S. Fagali ^{(2)*}, Paula Díaz Cano⁽¹⁾, Elena Sanz Bayón⁽¹⁾, Ariel González⁽²⁾, Rosa M. Lozano Puerto⁽³⁾, Marcela Lieblich⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), Madrid, España
 ⁽²⁾ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-CONICET-UNLP), La Plata, Argentina
 ⁽³⁾ Centro de Investigaciones Biológicas Margarita Salas (CIB-CSIC), Madrid, España.

*Correo Electrónico (autor de contacto): nfagali@gmail.com

1. RESUMEN

El hierro (Fe) metálico y algunas de sus aleaciones se han propuesto para la fabricación de implantes médicos temporales debido a sus propiedades mecánicas similares a las de los implantes metálicos permanentes, y a que pueden degradarse en fluidos biológicos. Sin embargo, su velocidad de degradación in vivo es aún demasiado lenta. Para acelerar su degradación, se ha propuesto alear al Fe con otro metal degradable y biocompatible, el Mg [1-3]. Sin embargo, estos dos elementos resultan inmiscibles y hacen necesaria la aplicación de otras técnicas como las empleadas en pulvimetalurgia.

En este trabajo, se ha preparado polvo de la aleación meta-estable Fe5Mg (%masa) por molienda de polvos de Fe (99,9% de pureza) y Mg (99,8% de pureza) en un molino planetario de bolas, en atmósfera de argón durante 16h. Con fines comparativos se analizaron también el polvo de Fe 99,9% (Fe) y el mismo polvo molido durante 16h (Fe16h). La caracterización de los polvos se realizó con microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (EDS) y difracción de rayos X (XRD).

Se prepararon extractos de los polvos metálicos (0,2 g) en 40 ml de medio de cultivo DMEM completo durante 3 y 14 días, a 37°C en agitación a 110 rpm. Se cuantificaron los productos de degradación solubles e insolubles de Fe y Mg por técnicas colorimétricas. Para el estudio de la citotoxicidad se utilizaron los extractos de 3 días y se empleó la línea celular pre-osteoblástica de ratón MC3T3-E1. Se utilizaron la técnica de WST-1 para estimar la actividad metabólica celular y la de LDH (actividad de lactato deshidrogenasa) como estimación del daño a la membrana celular.

Los resultados de la determinación de hierro liberado al medio (Fig. 1) en extractos sin filtrar, que contienen productos de degradación solubles e insolubles (Extracto S+I), muestran las diferentes velocidades de corrosión de los distintos polvos. Tras 3 días de extracción, sólo el polvo de Fe5Mg mostró una liberación significativa de hierro al medio, mientras que a los 14 días de extracción el Fe16 demostró una degradación significativa que fue superada por el Fe5Mg, lo que demuestra que la presencia de Mg en la aleación meta-estable, aumenta la velocidad de degradación del Fe. Tras la filtración, la cantidad de hierro soluble en extractos de 14 días disminuyó en el caso de Fe5Mg, indicando que parte de los productos de degradación son insolubles quedando retenidos en el filtro. La determinación de magnesio liberado al medio en Fe5Mg demostró que el magnesio se libera mayoritariamente a los 3 días y en forma completamente soluble.

Los resultados obtenidos de SEM-EDS muestran que el polvo de Fe16h tras 14d de degradación en DMEM completo contiene partículas de Fe sin degradar y productos de degradación amorfos y en forma de agujas que contienen C y O. El análisis por XRD (Tabla 1) pone de manifiesto que mayoritariamente se encuentra ferrita (Fe) sin degradar y chukanovita como producto de degradación principal, además de cantidades minoritarias de calcita y magnetita.

El polvo de Fe5Mg tras 14 días de degradación en DMEM completo y analizado por SEM,



muestra polvo sin degradar conteniendo Fe y Mg, además de productos de degradación amorfos y en forma de aguja. Los resultados de XRD (Tabla 1), muestran menor porcentaje de ferrita sin degradar que en el caso de Fe16h, lo que también confirma que la presencia de Mg en la aleación acelera la degradación del Fe. Además de chukanovita como producto principal de degradación, se forma periclasa y en menor medida, magnetita. La identificación de chukanovita, calcita y siderita indican que carbonatos y calcio del medio precipitan como parte de los productos de degradación del Fe16h.



Figura 1. Concentración de Fe liberado al medio en extractos filtrados (Extracto S) y sin filtrar (Extracto S+I) tras 3 y 14 días de incubación de los polvos en DMEM completo.

Tabla 1. Composición por XRD de los polvos degradados de Fe16h y Fe5Mg en DMEM completodurante 3 y 14 días

	3 días		14 días	
	Fe16h	Fe5Mg	Fe16h	Fe5Mg
Ferrita	92,4%	87,1%	87,2%	79,3%
Chukanovita (Fe2CO3(HO)2)	4.7%		7,4%	58,0%
Periclasa (MgO)		11,1%		7,7%
Calcita (CaCO3)	0,4%	1,3%	2,4%	
Magnetita (Fe3O4)	2,1%		2,3%	1,4%
Siderita (FeCO3)	0,5%	0,2%	0,7%	0,5%
MgFe2O4		0,4%		

Los resultados del ensayo WST-1 mostraron que los extractos S+I de 3 días en DMEM completo de los polvos de Fe16h y Fe5Mg no produjeron disminución de la actividad metabólica ni del número de células estimado por el valor de LDH total. El extracto de polvo Fe5Mg mostró citotoxicidad leve (\approx 30%), lo que resulta aceptable teniendo en cuenta que los polvos ensayados poseen un área superficial mucho mayor que un material compacto o tipo "bulk", representando así un escenario más desfavorable que el que se presentaría en el caso de un implante.

Los resultados descriptos permiten concluir que es posible sintetizar una aleación meta-estable Fe-Mg aplicando técnicas pulvimetalúrgicas y que este material presenta una mayor velocidad de corrosión que el Fe puro. La presencia del Mg produce una degradación del hierro tras 3 días en DMEM completo que es comparable a la del Fe16h tras 14 días. Finalmente, el estudio de la citotoxicidad de los polvos como peor escenario posible, dado su gran área expuesta al medio comparada con un material "bulk", demuestra que el Fe5Mg presenta una citotoxicidad leve y que permite continuar el estudio de materiales compactados a partir de estos polvos.

2. REFERENCIAS

1. Guangyin Y and Jialin N, Patent CN103028148A (2012).

2. Xie,G, Takada,H, et al. Development of high performance MgFe alloy as potential biodegradable materials. Mat Sci Eng A, 2016. 671: p. 48-53.

3. Multigner, M, Lieblich M, et al. Fe-Mg powder: processing, characterisation and comparison with pure Fe 11th Sym. on Biodegradable Metals, Met-3, 2019.



Ana Isabel Moreno Florez¹⁽¹⁾, Alejandro Peláez-Vargas^{2 (2)}, Claudia García García^{3 (1)*}

⁽¹⁾ Grupo de Investigación Cerámicos y Vítreos (CyV), Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia. ⁽²⁾ Grupo de Investigación Odontología Multidisciplinar (GIOM), Universidad Cooperativa de Colombia, Envigado, Colombia

*Correo Electrónico (autor de contacto): animorenofl@unal.edu.co

1. RESUMEN

Los traumatismos óseos son una condición que va en aumento debido a factores que incluyen desde accidentes deportivos hasta patologías como la osteoporosis (1). Como medida para superar algunas lesiones causadas se recurren a cirugías para insertar dispositivos de relleno óseo (2). Sin embargo, estos procedimientos implican una probabilidad de fallo de implantes por infecciones primordialmente de Staphylococcus aureus (3), es por esto, que el proceso post operatorio requiere uso de antibióticos. La aparición de cepas super resistentes ha generado un importante desafío clínico (4). Algunas opciones para reducir infecciones de estas cepas incluyen la regulación de prescripciones de antibióticos, y el uso de productos naturales que han mostrado efecto antimicrobiano frente a diferentes especies (5,6). Los propóleos fabricados por las abejas a partir de lixiviados de flora circundante a sus colmenas han demostrado ser bactericidas en condiciones in vitro e in vivo (7).

El objetivo de este trabajo fue obtener una pasta cerámica basada en fosfatos de calcio (FC) para reparación ósea modificada con propóleos para conferirle actividad antimicrobiana frente a S. aureus. Para obtener la pasta se emplearon FC sintetizados mediante combustión en solución, en relación Ca/P 1:5, y como precursores nitrato de calcio y di-amonio de fosfato. Se fabricaron discos de 5mm de diámetro y 3mm de alto, con una formulación en relación p/p de 76% FC, PVA 15%, Atapulgita 4% y agua 5%, y tratamiento térmico a 1200°C durante 3h, estos fueron divididos en dos grupos: el grupo experimental, incluye discos cargados con extractos de propóleos sometidos al vacío durante 30min y un grupo control sin carga de propóleos.

La pasta cerámica se sometió a caracterización estructural y morfológica mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía electrónica de barrido (SEM). A los discos estériles se les evaluó la actividad antimicrobiana mediante técnicas de zona de inhibición, adhesión bacteriana durante 6 h y SEM.

La prueba de medida de Zonas de Inhibición empleó Clorhexidina y solución salina como control positivo y negativo respectivamente. Para las pruebas de adhesión en los discos experimentales y controles, se sembraron 108 UFC de S. aureus en caldo BHI durante 6h a 37 °C y 120 rpm luego se sonicaron por 3s, para sembrar en agar BHI por 24h y realizar conteo de las UFC. Algunos discos fueron preparados para SEM siguiendo una secuencia que incluyó fijación con formaldehido al 4% y una secuencia de diferentes concentraciones de etanol. Los discos fueron metalizados para observar la morfología de S aureus.

Los espectros de DRX mostraron presencia de fosfatos de calcio bifásicos e hidroxiapatita. Las imágenes por SEM mostraron similitud entre los discos cargados con propóleos y los discos de control.

Los ensayos de zonas de inhibición arrojaron halos de inhibición de $18,17 \pm 0,002$ mm para la clorhexidina (control positivo), $13,94 \pm 0,001$ mm para los discos experimentales y ninguna



inhibición para discos del grupo control ni para la solución salina. La adhesión bacteriana por 6h mostró una diferencia estadísticamente significativa (p<0,05) entre el grupo experimental (1,93 x 10^6 UFC/mL) y el grupo control (3,63 x 10^6 UFC/mL). Estos resultados permiten concluir que la pasta cerámica basada en fosfatos de calcio bifásicos e hidroxiapatita al ser cargada con extractos etanólicos de propóleos, tiene actividad antimicrobiana significativa frente a S. aureus. La composición empleada para su formulación permite su aplicación en la reparación de traumatismos óseos que requieran inserción de implantes con reducción en la probabilidad de fallo por infecciones.



Figura 1. SEM de S. aureus en discos de a) Fosfatos de Calcio cargadas con propóleos y b) control

2. REFERENCIAS

1. Court-Brown CM, Prakash SRU, Queen MMM. The epidemiology of open fracture. Injury. 1998;29(7):529-34.

2. Jazayeri HE, Tahriri M, Razavi M, Khoshroo K, Fahimipour F, Dashtimoghadam E, et al. A current overview of materials and strategies for potential use in maxillofacial tissue regeneration. Mater Sci Eng C. 2017;70:913–29.

3. Morgenstern M, Erichsen C, Militz M, Xie Z, Peng J, Stannard J, et al. The AO trauma CPP bone infection registry: Epidemiology and outcomes of Staphylococcus aureus bone infection. J Orthop Res. 2021;39(1):136–46.

4. Cerceo E, Deitelzweig SB, Sherman BM, Amin AN. Multidrug-Resistant Gram-Negative Bacterial Infections in the Hospital Setting: Overview, Implications for Clinical Practice, and Emerging Treatment Options. Microb Drug Resist. 2016;22(5):412–31.

5. Salerno F, Cazzaniga M. Therapeutic strategies and emergence of multiresistant bacterial strains. Intern Emerg Med. 2010;5(SUPPL. 1):45–51.

6. Harvey AL. Natural products in drug discovery. Drug Discov Today. 2008;13(19–20):894–901. 7. Siheri W, Zhang T, Ebiloma GU, Biddau M, Woods N, Hussain MY, et al. Chemical and Antimicrobial Profiling of Propolis from Different Regions within Libya. PLoS One. 2016;11(15):1–16.



ESTUDIO DE LA BIOCOMPATIBILIDAD DE IMPLANTES DENTALES DE TITANIO MODIFICADOS SUPERFICIALMENTE EN CELULAS MADRE MESENQUIMALES

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Adriana Lemos Barboza(^{1)*}, Kyung Won Kang^(1,2), Nahuel Blasetti⁽³⁾, Karina Mayocchi⁽³⁾, Carlos Llorente^(1,2), Pablo Bilmes⁽¹⁾

⁽¹⁾ Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.

⁽²⁾ Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires – CICPBA

⁽³⁾ Laboratorio de Biología Molecular y Biotecnología Odontológica, Facultad de Odontología, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): adriana.barboza@ing.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

Uno de los aspectos más importantes en el diseño de biomateriales para su utilización como implantes dentales se encuentra en el desarrollo de materiales biomiméticos capaces de imitar la matriz extracelular nativa que puedan inducir la proliferación, autorrenovación y diferenciación de células con la consecuente formación de nuevos tejidos[1]. El titanio es uno de los biomateriales más utilizados en implantología dental, debido a que presenta una muy buena combinación de alta biocompatibilidadad y biofuncionalidad (excelente resistencia a la corrosión, alta resistencia mecánica y a la fatiga y módulo elástico relativamente bajo) con capacidad de integrarse en el hueso. Cuando el titanio se expone a diferentes ambientes oxidantes forma en su superficie una película de TiO₂ bioinerte osteoconductora. Las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de esta película pasiva de óxido y su estabilidad a largo plazo en el entorno biológico afectan tanto la tasa de osteointegración como la fijación biomecánica [2]. Por ello, los nuevos diseños de implantes dentales de titanio se encuentran orientados a aplicar tratamientos biomineralizantes para transformar sus superficies bioinertes en bioactivas e hidrofílicas, para acelerar y mejorar los estadíos post implantación y optimizar la osteointegración [3]. Dentro de los ensayos de biocompatibilidad se encuentran los cultivos en células madre mesenquimales; capaces de diferenciarse en osteoblastos, adipocitos y condroblastos in-vitro. La caracterización de la diferenciación celular in-vitro puede proveer información importante sobre las reacciones tisulares que ocurren posteriormente a la implantación de los biomateriales in-vivo [4] En el presente trabajo se analizó la biocompatibilidad de muestras de titanio cp con diferentes tratamientos superficiales a partir del estudio in-vitro en células madre mesenquimales. Los tratamientos utilizados fueron blastinizado con partículas de fosfato de calcio (B) y anodizado por plasma químico con previo blastinizado con partículas de fosfato de calcio (BAPQ). Ambas condiciones fueron sometidas a un tratamiento alcalino en NaOH (BNa, BAPQNa). Posteriormente, se realizaron cultivos en células madre mesenquimales (CMM) durante 48 horas y posteriormente se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis (SEM-EDS).

Del análisis de las distintas superficies tratadas con el sembrado de las CMM, no se observaron efectos citotóxicos en ningún caso. Por otro lado, las células exhibieron comportamientos de adhesión y crecimiento con la consecuente producción de proyecciones citoplasmáticas [5], [6]que crearon uniones localizadas entre el sustrato y la superficie celular, con cambios en la morfología celular. Además, se evidenció comunicación intracelular, considerado esto como uno de los factores más importantes para la diferenciación celular [6], [7]. En las superficies de las muestras BNa y BAPQNa (Figura 1) se evidencia un incremento de las proyecciones citoplasmáticas comparadas con las muestras B y BAPQNa. Se observó la presencia de un precipitado alrededor de las células adheridas (Figura 1) y se determinó mediante SEM-EDS que



estos estaban compuestos por calcio y fósforo. La muestra BAPQNa presentó una relación de Ca/P de 1,76 y la muestra BNa una relación de Ca/P de 1,66; en tal sentido la muestra BNa presentó una relación Ca/P similar a la proporción de hidroxiapatita (1,67) del tejido óseo humano [8].



Figura 1. (a) Muestra BAPQNa, (b) Muestra BNa. Las proyecciones citoplasmáticas se unen a la estructura esquelética de red nanoporosa producto del tratamiento alcalino en NaOH. Los depósitos alrededor de las células indicarían una diferenciación temprana a partir de la formación de un precipitado de relación Ca/P similar a la hidroxiapatita del tejido óseo humano.

2. REFERENCIAS

1 M. Omidi et al., Characterization of biomaterials. 2017.

2 T. Y. Xiong et al., "Effect of Surface Morphology and Crystal Structure on Bioactivity of Titania Films Formed on Titanium Metal via Anodic Oxidation in Sulfuric Acid Solution," in Key Engineering Materials, 2004, vol. 254–256, pp. 375–378.

3 M. A. Arenas et al., "Doped TiO2 anodic layers of enhanced antibacterial properties," Colloids Surfaces B Biointerfaces, vol. 105, pp. 106–112, May 2013.

4 J. Toquet et al., "Osteogenic potential in vitro of human bone marrow cells cultured on macroporous biphasic calcium phosphate ceramic," J. Biomed. Mater. Res., vol. 44, no. 1, pp. 98–108, 1999.

5 C. Matta et al., "Osteogenic differentiation of human bone marrow-derived mesenchymal stem cells is enhanced by an aragonite scaffold," Differentiation, vol. 107. pp. 24–34, 2019.

6 B. S. Kim, J. S. Kim, Y. M. Park, B. Y. Choi, and J. Lee, "Mg ion implantation on SLA-treated titanium surface and its effects on the behavior of mesenchymal stem cell," Mater. Sci. Eng. C, vol. 33, no. 3, pp. 1554–1560, 2013.

7 M. J. Dalby et al., "Osteoprogenitor response to semi-ordered and random nanotopographies," Biomaterials, vol. 27, no. 15, pp. 2980–2987, May 2006.

8 H. Wang, J. K. Lee, A. Moursi, and J. J. Lannutti, "Ca/P ratio effects on the degradation of hydroxyapatite in vitro," J. Biomed. Mater. Res. - Part A, vol. 67, no. 2, pp. 599–608, 2003.



Ana María Gaviria ⁽¹⁾, Adriana Restrepo-Osorio ^{(1)*}

⁽¹⁾ Grupo de nuevos materiales (GINUMA), Universidad Pontificia Bolivariana, UPB, Medellín, Colombia.

*Correo Electrónico (autor de contacto): adriana.restrepo@upb.edu.co

1. RESUMEN

La fibroína de seda (SF) es un biopolímero natural y una proteína fibrosa producida por el gusano de seda Bombix mori, que puede ser obtenida de capullos de primera calidad o de desechos generados en la cadena serícola (1). Este es un material altamente versátil, por lo que permite obtener presentaciones que incluyen películas, geles, espumas, nanopartículas, no-tejidos, entre otros (2). Para la obtención de estos últimos se ha implementado principalmente la técnica de electrohilado, la cual hace uso de un diferencial de potencial eléctrico para obtener fibras en la escala nano y micrométrica con el fin de obtener no-tejidos porosos que pueden ser usados en diversas aplicaciones entre las que se encuentra la biomédica. Esto gracias a las características de biocompatibilidad, degradabilidad modulable y propiedades mecánicas robustas que exhibe la SF (3).

En el proceso de electrohilado, existen diferentes tipos de parámetros relacionados con la solución: tipo de polímero, concentración y propiedades del solvente; parámetros de procesamiento: voltaje, distancia entre jeringa y colector, y el flujo; además de los parámetros ambientales: temperatura y humedad relativa (4). La influencia de la concentración de la solución de SF en medio acuoso para la técnica de electrohilado conlleva a la búsqueda de metodologías que permitan la obtención de soluciones a altas concentraciones requeridas para conseguir morfologías regulares y propiedades adecuadas en los no-tejidos (5).

Uno de los métodos más utilizados para obtener soluciones de SF en altas concentraciones es la liofilización de las soluciones de SF y su posterior redisolución, ya que estas pueden ser almacenadas por largo tiempo para su posterior uso. Sin embargo, este método puede tener algunos inconvenientes entre los que se encuentran la robustez de los equipos requeridos en el proceso y el gasto energético que estos implican. Por esta razón este estudio busca implementar un método alternativo para la concentración de la SF proveniente de residuos de seda y realizar una comparación con el método tradicional por liofilizado, evaluando las características morfológicas, térmicas y estructurales en búsqueda de implementar un nuevo método práctico y económico para la obtención de no-tejidos electrohilados de SF.

Como se observa en la Figura 1 el método de concentración térmica puede ser una alternativa al método de concentración por liofilizado y posterior resolubilización, para la obtención de notejidos electrohilados de SF. En este trabajo el método térmico permitió obtener morfologías con menos presencia de defectos, mayor porcentaje de estructuras cristalinas y propiedades térmicas similares al de liofilización y resuspensión.

Adicionalmente, en el método térmico el aumento en la concentración de la solución de SF resultó en un aumento de las estructuras cristalinas y un mejor comportamiento en el proceso de electrohilado. De lo anterior, la concentración por método térmico es una alternativa viable para la obtención electrohilados de SF con potencial para la aplicación en el desarrollo de biomateriales.



Figura 1. Imágenes SEM para electrohilados por concentración por liofilizado y posterior resolubilización (A, C) y la concentración térmica (B, D) a 100 y 1000X, respectivamente.

2. REFERENCIAS

1. Rios Osorio AD, Alvarez-Lopéz C, Cruz Riaño LJ, Restrepo-Osorio A. Revisión: Fibroína de seda y sus potenciales aplicaciones en empaques biodegradables para alimentos/Review: silk fibroin and their potential applications on biodegradable food packaging. Prospectiva [Internet]. 2017 Feb 22;15(1):7-15. Available from: http://ojs.uac.edu.co/index.php/prospectiva/article/view/685

2. Rockwood DN, Preda RC, Yücel T, Wang X, Lovett ML, Kaplan DL. Materials fabrication from Bombyx mori silk fibroin. Nat Protoc. 2011 Sep;6(10):1612–31.

3. Puerta M, Peresin MS, Restrepo-Osorio A. Effects of Chemical Post-treatments on Structural and Physicochemical Properties of Silk Fibroin Films Obtained From Silk Fibrous Waste. Front Bioeng Biotechnol. 2020 Dec;8.

4. Gaviria A, Sanchez-Diaz S, Ríos A, Peresin MS, Restrepo-Osorio A. Silk fibroin from silk fibrous waste: characterization and electrospinning. IOP Conf Ser Mater Sci Eng. 2017 Oct;254:102005.

5. Kopp A, Smeets R, Gosau M, Kröger N, Fuest S, Köpf M, et al. Effect of process parameters on additive-free electrospinning of regenerated silk fibroin nonwovens. Bioact Mater [Internet]. 2020 Jun;5(2):241–52. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452199X20300104



ESTUDIO SINÉRGICO ENTRE ACTIVIDAD CITOTÓXICA Y ANTIBACTERIANA DE GELES POLIMÉRICOS A BASE DE COLOIDES METÁLICOS DE COBRE Y PLATA ENTRECRUZADOS CON POLÍMEROS FUNCIONALES DE POLIVINIL ALCOHOL (PVA) Y POLIVINIL PIRROLIDONA (PVP)

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

M. E. Berrio^{1*}, J.A. Ramirez¹, C. Jerez², G. Sanchez², D.A. Palacios³, D. Rojas¹ and M.F. Meléndrez^{1,4}

⁽¹⁾ Grupo de Investigación en Nanocompuestos Avanzados (GINA), Departmento de Ingeniería de Materiales (DIMAT), Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

⁽²⁾ Departmento de Odontología Restauradora, Disciplina de Endodoncia, Facultad de Odontología, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

⁽³⁾ Departamento de Química Analítica e Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

(4) Unidad de Desarrollo tecnológico; Parque Industrial Coronel, Concepción, Chile.

*Correo Electrónico (autor de contacto): maelibeni2018@gmail.com

1. RESUMEN

Un tratamiento de endodoncia exitoso depende de la calidad de los procedimientos llevados a cabo para limpiar, desinfectar y minimizar el riesgo de infección postratamiento. Sin embargo, este objetivo no siempre es alcanzado, debido a fenómenos de colonización bacteriana dentro de los túbulos dentinarios del sistema de conductos radiculares en la pieza dental, los cuales impiden una correcta obturación endodóntica [1,2].

Esta complicación se presenta por la formación de sistemas microbianos altamente resistentes al ataque químico y farmacológico: denominados biopelículas, que, además de impedir la efectividad de la eliminación farmacológica, se asocian con el aumento de la patogenicidad y virulencia de la infección [3,4].

Así, la imposibilidad de eliminar completamente estos microrganismos conlleva a la generación de infecciones endodónticas [1,2], que implican inflamación, dolor, y finalmente la perdida de la pieza dental [5–7].

Bajo este contexto, la destrucción de las biopelículas bacterianas o bien la alteración del medio que propicia su desarrollo, es pieza fundamental para desfavorecer las infecciones endodónticas.

Es por lo que, el desarrollo de protocolos de desinfección de los conductos radiculares, y la aplicación de materiales adecuados con efecto antimicrobiano, es un paso fundamental para la solución de las situaciones ya mencionadas. Es por ello que, el objetivo de esta investigación fue el desarrollo de materiales tridimensionales nanoestructurados (geles), formados en dos pasos a partir de suspensiones de plata y cobre (NPs) y polímeros surfactantes como alcohol polivinílico (PVA) y polivinilpirrolidona (PVP), para la prevención de infecciones endodónticas durante y después del tratamiento radicular.

Los compuestos se prepararon mezclando los colides con soluciones de PVA a diferentes relaciones molares (1:1, 1:3 y 1:5 NPs:PVA). Posteriormente, la mezcla se agitó lentamente durante 10 min mediante un agitador magnético y se sometió a calentamiento asistido por microondas durante 20 min a máxima potencia. Los geles se vertieron en un molde y se descongelaron a temperatura ambiente durante 24 h. En el proceso de preparación, la concentración de AgNPs y CuNPs en el gel fue de 10.787 ppm y 6.354 ppm respectivamente. Los compuestos se caracterizaron por UV-vis, analizando la señal plasmónica superficial de las AgNPs y CuNPs. FTIR-ATR para verificar estabilidad y cuantificación. Además, con estudios microscópicos en SEM, TEM y AFM (Figura 1). La actividad antibacteriana y citotóxica de los nanocopositos se determinó utilizando E. faecalis y la línea celular de fibroblastos gingivales humanos (HGF).

Se evidenció que el entrecruzamiento con PVA influye en la actividad antibacteriana de los



compuestos, ya que la formación de estructuras tridimensionales poliméricas alrededor de las partículas disminuye la muerte celular, lo que se traduce en inhibición bacteriana bajo concentraciones menores. Estos resultados son esperados debido a la presencia de las cadenas poliméricas de PVA, lo que a su vez representa una ventaja en cuanto a las propiedades tóxicas de las nanopartículas, las cuales disminuyen asimismo al fomentar el entrecruzamiento.



Figura 1. Estructura superficial de los geles poliméricos análisis por AFM y SEM

2. REFERENCIAS

[1] B. Martínez, F. Ruiz, Avances En Periodoncia/147, Av. En Periodoncia e Implantol. Oral. 3 (2005) 147–156. http://scielo.isciii.es/pdf/peri/v17n3/147enfermedades.pdf.

[2] A. García-Rubio, A.L. Bujaldón-Daza, A. Rodríguez-Archilla, Periapical lesions. Diagnosis and treatment | Lesiones periapicales. Diagnóstico y tratamiento, Av. Odontoestomatol. 31 (2015).

[3] S. Moreno, B. Parra, J.E. Botero, F. Moreno, D. Vásquez, H. Fernández, S. Alba, S. Gallego, G. Castillo, A. Contreras, Microbiota periodontal y microorganismos aislados de válvulas cardiacas en pacientes sometidos a cirugía de remplazo valvular en una clínica de la ciudad Cali, Biomedica. 37 (2017) 1–36. https://doi.org/10.7705/biomedica.v37i4.3232.

[4] M. Salas-Orozco, N. Niño-Martínez, G.A. Martínez-Castañón, F.T. Méndez, M.E.C. Jasso, F. Ruiz, Mechanisms of resistance to silver nanoparticles in endodontic bacteria: A literature review, J. Nanomater. 2019 (2019).

https://doi.org/10.1155/2019/7630316.

[5] S. Dhir, Biofilm and dental implant: The microbial link, J. Indian Soc. Periodontol. 17 (2013) 5–11. https://doi.org/10.4103/0972-124X.107466.

[6] K. Bleuel, P. Gehrke, C. Fischer, Influence of margin location and luting material on the amount of undetected cement excess on CAD CAM implant abutments and cement-retained zirconia crowns, Clin. Oral Implants Res. 29 (2018) 333–333. https://doi.org/10.1111/clr.218_13358.

[7] S. Tabassum, F.R. Khan, Failure of endodontic treatment: The usual suspects, Eur. J. Dent. 10 (2016) 144–147. https://doi.org/10.4103/1305-7456.175682.



Mario Spector¹, Gabriela Bastida^{1,2°}, Eugenio E. Balbi³, Cecilia I. Sanchez⁴, Gastón L. Miño^{3,5,6}

¹ Laboratorio de Materiales, Depto. Electromecánica, Facultad Regional Paraná, Universidad Tecnológica Nacional, (FRP UTN), Paraná, Argentina

² Instituto de Tecnología Celulósica (ITC), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina

³ Laboratorio de Microscopía Aplicada a Estudios Moleculares y Celulares (LAMAE), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, Oro Verde, Argentina

⁴ Laboratorio de Microbiología de la Facultad de Cs. Agropecuarias, Universidad Nacional de Entre Ríos, Oro Verde, Argentina

⁵ Instituto de Investigación y Desarrollo en Bioingeniería y Bioinformática (IBB-CONICET-UNER), Oro Verde, Argentina ⁶ Grupo de Investigación en Microfluídica (GIM), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, Oro Verde,

Argentina

gabrielabastida@frp.utn.edu.ar

1. RESUMEN

Las biopelículas bacterianas (en inglés biofilms, estructuras complejas de células bacterianas y matriz polimérica) son un importante tema de investigación en los campos de la Bioingeniería, Biología, Ecología y las Ciencias Médicas. Estas se desarrollan a través de una serie de procesos que comienzan con la interacción de las bacterias con su entorno (propiedades de la superficie, condiciones ambientales e hidrodinámicas) y luego, con otras bacterias (por medio de intercomunicación entre células).

Los biofilms pueden estar compuestos por bacterias Gram positivas, Gram negativas o levaduras. Estos microorganismos proceden de la piel del propio paciente, del personal sanitario o del ambiente. Cuando un implante o una herida expuesta se contaminan con bacterias, puede dar lugar al desarrollo de un proceso infeccioso, sobre todo en pacientes inmunocomprometidos.

Se han utilizado muchas técnicas para controlar o dirigir el transporte de bacterias. En particular, el uso de corriente galvánica fue propuesto por Spector et al. (2015) con el objetivo de transferir microorganismos de una placa metálica contaminada a otra placa metálica estéril [1]. Además, se observó que muchas bacterias morían en el proceso. La influencia de estos factores, o el efecto combinado de los mismos, se puede estudiar utilizando enfoques microfluídicos.

En este trabajo se comenzó a estudiar la influencia del campo eléctrico con el objetivo de disminuir o eliminar la presencia de microorganismos mediante dos sets de experimentos que se detallan a continuación. Se utilizaron dos tipos de células para los experimentos. El modelo eucariota estuvo representado por levadura comercial (Saccharomyces cerevisiae) y el modelo procariota por Staphylococcus aureus (ATCC 25923). Se diseñaron prototipos de apósitos con placas de circuito impreso, como se muestra en la Figura 1, que generan un campo eléctrico con conductores paralelos en espiral, cuando se los conecta a una fuente de 3V durante 15 minutos y se analizó qué ocurre con la suspensión bacterial en contacto. En primer lugar, se desarrolló un protocolo para esterilizar y llevar a cabo los ensayos en un laboratorio de enseñanza de materiales de la FRP UTN. Se repitió exitosamente el ensayo en el LAMAE. Los fenómenos se observaron microscópica y macroscópicamente, por observación directa, comprobando la transparencia de los medios de cultivo inicialmente estériles luego de 14 días. Las observaciones en el microscopio del primer grupo de ensayos refuerzan la hipótesis de que el campo eléctrico mata las bacterias presentes, esterilizando las zonas de contacto, sin registro de microorganismos.

En cambio, las imágenes microscópicas de un cultivo sin exposición al campo revelan

crecimiento, supervivencia y reproducción por gemación en el 100% de las pruebas. Además, varios ensayos han demostrado esterilidad superando el tiempo de testeo, lo que deja certezas sobre la viabilidad del método.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

También pudo verse que la polaridad positiva atrae las células, mientras que la negativa las expulsa y a continuación caen al fondo sin vida.

Para el segundo conjunto de experimentos, se diseñaron dispositivos que combinan técnicas de impresión 3D y litografía blanda con polidimetilsiloxano (PDMS) que permiten caracterizar el movimiento de las células bajo campo eléctrico, usando microscopia óptica y análisis de seguimiento de partículas por imágenes usando plugins in FIJI. Durante los experimentos, se colocaron suspensiones de células eucariotas en un depósito rectangular con dos conductores paralelos y se probaron 0,5 V, 1 V, 2 V, 4 V y 6 V. Para los ensayos con procariotas, un microcanal con forma hexagonal de sección rectangular, con rieles laterales donde se colocaron los conductores, se llenó con la suspensión bacteriana utilizando una jeringa de 1 ml. Los resultados mostraron una mayor velocidad de transporte con el aumento del campo aplicado, como puede observarse en la Figura 1c.

Se espera que, con la implementación de este dispositivo se puedan generar protocolos para disminuir las infecciones causadas por microrganismos, pudiendo describir y comprender el comportamiento microfluídico bajo el estímulo externo de campo aplicado.



Figura 1. a y b: Esquema y fotografía del apósito eléctrico. c: Efecto del transporte de microorganismos con el campo eléctrico.

2. REFERENCIAS

1. Mario Spector, Leandro Peretti, Favio Vincitorio y Luciano Iglesias. Bacterial Migration Cell, Procedia Materials Science 8, 346-350 (2015).



PROTOTIPO TEMPRANO DE ORTESIS ACTIVA PARA PIE EN EQUINO CON ACTUADORES DE NITI: POTENCIALES Y LIMITACIONES

Cabrera, Rolando⁽¹⁾, Delmastro, Juan I.^{(1,2)*}, Alonso, M. Gastón^{(1,2)*}

⁽¹⁾Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, CNEA, Río Negro, Argentina. ⁽²⁾ División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, CNEA, Río Negro, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): marcelo.alonso@cab.cnea.gov.ar

1. RESUMEN

El síndrome de pie caído se manifiesta por una incapacidad de la persona afectada de realizar el movimiento de dorsiflexión del pie, alterando sensiblemente el patrón de la marcha y llegando a impedirla en algunos casos. La raíz más frecuente de tal patología es una alteración neurológica, que afecta directamente a la inervación de los músculos responsables de este movimiento. Su etiología es variada, pudiéndose mencionar distrofias musculares, esclerosis múltiple, lesiones mecánicas directas del miembro inferior y accidentes cerebrovasculares. En particular, la incidencia de esta última causa se estima en 160 casos cada 100000 habitantes por año en la Argentina [1]. La rehabilitación de un paciente con este síndrome requiere un enfoque interdisciplinario, que frecuentemente se refuerza mediante el uso de dispositivos ortopédicos. Tales dispositivos deben ser capaces de suplir la función del músculo afectado, asistiendo así al movimiento del paciente, y de ser posible, estimulando a su recuperación. Además del efecto por el que reciben su nombre, los materiales con memoria de forma, cuando se encuentran en su fase de alta temperatura, exhiben un comportamiento pseudoelástico.

En un ensayo de tracción uniaxial, este se manifiesta como la capacidad de deformarse de forma cuasi reversible, en el orden del 8% en el caso de las aleaciones de níquel-titanio (NiTi) [2]. Esta capacidad de deformación se explica por la ocurrencia de una transformación de fase no displaciva inducida por tensión. Si la temperatura del material se mantiene constante, alcanzada una tensión umbral a partir de la cual se desencadena el proceso, la misma permanece aproximadamente constante hasta completar la transformación. La dependencia entre estas dos variables se describe adecuadamente mediante una ecuación de tipo Clausius-Clapeyron. Ello implica que, dentro de ciertos límites, cuando el material se encuentra cursando la transformación de fase, un incremento de temperatura redunda en un incremento directamente proporcional en la tensión de transformación [3]. Debido a este fenómeno, es posible fabricar elementos filiformes de NiTi a los que se les inducen cambios de temperatura por efecto Joule, mediante la aplicación de corrientes eléctricas, obteniendo así actuadores mecánicos. La utilización de este tipo de actuadores permitiría la fabricación de dispositivos ortopédicos más compactos, livianos y ergonómicos que los utilizados actualmente [4]. Sin embargo, persisten una serie de problemas técnicos asociados a esto, fundamentalmente debidos al tiempo de respuesta de los mismos, a su lógica de control y a la personalización de los dispositivos.

En este trabajo se presentan avances recientes para la resolución de dichos problemas [5]. Se evaluaron distintas propuestas de solución basadas en actuadores de NiTi. Se construyó un prototipo de ortesis activa para el tratamiento del pie caído. Se avanzó en la técnica de personalización de los mismos, mediante la utilización de diseño e impresión 3D en polímeros. Para esto, se utilizaron métodos de optimización topológica con el objeto de minimizar el peso del dispositivo fabricado, Fig. 1 (a). Se realizó una caracterización del comportamiento mecánico



del prototipo así generado, mediante el uso de una pierna de prueba instrumentada, Fig. 1(b). Se evaluaron factores tales como tiempo de respuesta, torque aplicado y rango de movilidad. Mediante termografía infrarroja, se caracterizó el comportamiento térmico del dispositivo, Fig. 1©. El prototipo fue capaz de desarrollar un momento de 10 Nm sobre el tobillo, con un rango de movilidad de aproximadamente 200, Fig. 1(d). La principal limitación detectada reside en los tiempos de respuesta dinámica, del orden de 5 s para el movimiento de flexión y de 50 s para el movimiento de extensión. Se estudió experimentalmente la correlación entre las señales electromiográficas de distintos músculos y los músculos que típicamente se ven afectados por el síndrome de pie caído durante la marcha. A partir de estos resultados, se generó una lógica de control adecuada para los actuadores de NiTi. Los resultados obtenidos brindan una base concreta sobre la cual avanzar hacia una aplicación práctica del concepto propuesto.



Figura 1. Prototipo de ortesis generado. (a) Diseño optimizado. (b) Montaje experimental para la caracterización mecánica. (c) Caracterización térmica. (d) Momento generado por la ortesis.

2. REFERENCIAS

1. Santiago G. Pigretti, C. E. M. e. a., Matas J. Alet. Consenso sobre accidente cerebrovascular isquémico agudo. MEDICINA, 79 (II), 1 {46, 2019. URL www.sagg.org.ar/wp/wp-content/uploads/2019/06/Consenso ACV-D.pdf

2. Duerig, T. W. Engineering aspects of shape memory alloys: Shape memory alloy technology conference: Papers. Butterworth-Heinemann, 1990.

3. Carracedo, C. Desarrollo de un dispositivo para la realización de ensayos mecanicos in-situ en probetas de dimensiones reducidas. P. I. Insituto Balseiro, 2014.

4. Alam, M., Choudhury, I. A., Mamat, A. B. Mechanism and design analysis of articulated ankle foot orthoses for drop-foot. The Scientific World Journal, 2014,1–14, 2014. DOI: https://doi.org/10.1155/2014/867869

5. Cabrera Blanch, R. Diseño y optimización de una ortesis activa para la rehabilitación neurológica del miembro inferior. P. I. Instituto Balseiro, 2021.



DISEÑO MULTIESCALA DE SOLIDOS ELASTICOS CON MICROESTRUCTURAS BIOMIMÉTICAS

Lucas Colabella^(1,2), Adrián Cisilino^{(1)*}

⁽¹⁾Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

⁽²⁾ Laboratoire Modélisation et Simulation Multi Echelle, MSME UMR 8208 CNRS, Université Paris-Est, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

*Correo Electrónico (autor de contacto): cisilino@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El hueso trabecular es un material altamente poroso, heterogéneo y anisotrópico que se puede encontrar en la epífisis de los huesos largos y en la estructura vertebral. Su estructura jerárquica hace del hueso trabecular un excelente ejemplo de un material natural capaz de combinar un bajo peso con alta resistencia y dureza. Esta excepcional combinación de propiedades ha inspirado el desarrollo de una gran variedad de materiales bioinspirados. Además, una mejor comprensión de la mecánica del hueso trabecular es de interés para el diagnóstico de enfermedades óseas, la evaluación del riesgo de fractura y para el diseño de huesos artificiales e implantes para la ingeniería de tejidos. En este trabajo se introduce un método multiescala para el diseño de sólidos elásticos empleando la microestructura biomimética parametrizada propuesta por Kowalczyk [1]. El método combina un modelo de elementos finitos para evaluar la rigidez del cuerpo en la macroescala [2] con un optimizador no lineal para obtener los valores óptimos de los microparámetros y la orientación de la microestructura sobre el dominio del cuerpo. El desempeño y eficacia de la herramienta se demuestra mediante la solución de cuatro problemas de evaluación cuyos resultados se comparan con soluciones de referencia obtenidas empleando optimización topológica. Los resultados de optimización multiescala son coherentes con las soluciones de optimización topológica de referencia, produciendo, en todos los casos, diseños más eficientes. Luego, se explora la capacidad de la herramienta para reproducir la microestructura de un fémur proximal sometido a cargas fisiológicas normales. Los resultados se comparan con los datos de un estudio de tomografía computarizada de un hueso humano real. El modelo predice con éxito las características principales de la disposición espacial de las microestructuras trabeculares y corticales del hueso natural.



2. REFERENCIAS

1. Kowalczyk, P., Orthotropic properties of cancellous bone modelled as parameterized cellular material. Computer methods in biomechanics and biomedical engineering, 2006. 9(3): p. 135-147.
Fachinotti, V. D., Toro, S., Sánchez, P. J., Huespe, A. E., Sensitivity of the thermomechanical response of elastic structures to

microstructural changes. International Journal of Solids and Structures, 2015. 69-70: p. 45-59



VESÍCULAS OBTENIDAS POR UNA TECNICA NO TRADICIONAL: DISOLUCIÓN DE FIBRAS ANFIFILICAS ELECTROHILADAS

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

M. Celina Sánchez Cerviño^{(1)*}, N Mariano Correa⁽²⁾, Guadalupe Rivero,⁽¹⁾

⁽¹⁾ División Polímeros Biomédicos. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata / CONICET, Av. Colón 10.850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina (2) IDAS, Departamento de Química, UNRC-CONICET, Río Cuarto, Argentina

*Correo Electrónico: celina.sanchez@intema.gob.ar/sanchez.celina@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El electrohilado es un proceso simple de un paso para la preparación de nanofibras, que controla la microestructura secundaria, componentes y composición para adaptar su funcionalidad. En la actualidad, es uno de los métodos más útiles para preparar compuestos a nanoescala. Se han utilizado nanofibras anfifilicas electrohiladas como plantillas que permiten el autoensamblaje molecular de múltiples componentes al disolverse. Así, ha sido posible fabricar nano-objetos in situ, como nanopartículas lipídicas sólidas y liposomas, debido al pre-confinamiento nanométrico de los componentes en las nanofibras [1]. Las vesículas son estructuras supramoleculares esféricas con gran potencial como nanocarriers en sistemas de liberación de agentes activos.

En el presente trabajo se exploran, por un lado, los parámetros de procesamiento de electrohilado para la obtención de fibras anfifilicas; y por otro, las vesículas obtenidas in situ a partir de las mismas por disolución en agua. El objetivo principal es correlacionar las características de las vesículas que se forman a partir del arreglo molecular que tiene lugar al disolver micro/nanofibras electrohiladas, con las características morfológicas y composicionales de las fibras precursoras, y los parámetros de procesamiento involucrados. Se utilizaron dos equipos para el electrohilado: YFLOW 2.2.D-350 (YF) y otro equipo construido (EC) en el laboratorio para procesar soluciones de polivinilpirrolidona (Sigma®) (PVP) de 360000 g/mol como polímero hidrofílico (al 10% m/v) y lecitina de soja (Parafarm®) como fuente de fosfolípidos (al 5% m/v).

Se optimizaron los parámetros composicionales (que definen la conductividad, viscosidad y tensión superficial del fluido) y de procesamiento (boquilla, flujo, tensión, distancia boquillacolector). Se evaluaron 3 sistemas de solventes: cloroformo (CL), etanol absoluto (EA) y una mezcla 1:1 (CE) de los solventes. Se ajustaron los parámetros de procesamiento obteniendo valores óptimos para 20 cm, 1 ml/h y 6-7 kV en el YF y 12-15 kV en el EC. Con todas las soluciones de partida se logró generar membranas con integridad estructural. Por último, se probaron además dos variantes al procesamiento con el solvente CE: la agitación previa con homogeneizador de alta velocidad de corte (Ultra-turrax®) a 8000 rpm, y por otro lado, la utilización del accesorio con boquilla coaxial (21G) para obtener una estructura core-shell, con una relación de flujos de 0.3 mL/h de solución de lecitina de soja (interno) y 1 mL/h de solución de PVP (externo) y voltaje de 13 kV conservando la distancia de 20 cm. Los materiales se examinaron por microscopía electrónica de barrido (MEB) y se evidenciaron diferencias morfológicas en las membranas microfibrosas obtenidas. Con el equipo YF y el solvente EA (Fig.1-A) se generaron membranas con fibras totalmente fusionadas y porosidad reducida; utilizando CL (Fig.1-B) se obtuvieron membranas con fibras bien diferenciadas con porosidad interconectada; y con el solvente CE (Fig.1-C) se obtuvieron fibras con forma de cinta un poco fusionadas que redujeron la porosidad de la membrana. La utilización del equipo EC con mayores voltajes mejoró levemente la definición de las fibras con EA (Fig.1 E) y CE (Fig1. G), aunque las



membranas mantuvieron su escasa porosidad interconectada para todos los sistemas con etanol. Mientras que las fibras a partir de CL (Fig1. F) tienen mayor tamaño pero menor dispersión. La agitación previa en el sistema CE (Fig1.-D) permitió la formación de fibras sin irregularidades de menor diámetro, que podría asociarse a una mezcla más íntima y variación de la viscosidad. Las fibras con estructura coaxial (Fig.1-H) no presentaron defectos superficiales y son de menor diámetro que las obtenidas con EC.

Se disolvieron las membranas en agua en una relación de 1 mg de membrana en 1 ml de agua y se comprobó la obtención de vesículas a temperatura ambiente a través de ensayos de dispersión de luz dinámica (DLS), y la mantención de sus estructuras y tamaños tras efectuar diluciones en una relación de 1:10, 1:20, 1:40 y 1:50. Sin embargo, al disolver la membrana CE- YF-coaxial, las estructuras formadas modifican su tamaño y polidispersidad, por lo tanto, se infiere que el sistema no forma vesículas. Se analizó la distribución de tamaño, el diámetro hidrodinámico promedio y la polidispersidad (PD) de las vesículas (Tabla 1). Se observó que las fibras fusionadas parcialmente generan vesículas con mayor índice de polisdispersidad (0,4) que las que no (0.25-0.3).



Figura 1. Imagen MEB y distribución de diámetros de fibra. Se utilizó el equipo YF para los siguientes solventes A) etanol; B) cloroformo; C) Mezcla; D) mezcla más agitación y H) mezcla con boquilla coaxial. Se utilizo el EC para E) etanol; F) cloroformo y G) 1:1

se are fronds (pol)	+ desviación (µm)	vesicula (nm) ^a	ronaupernana
2-9	4.8 ±1.8	561.4 ± 34.6	$0,296 \pm 0,028$
5-9	7.3 ± 1	568,9 ± 15,8	$0,243 \pm 0,049$
*	1.000	452.2 + 16.4	$0,470 \pm 0,066$
÷	and the second se	425,4 ± 16,5	0.425 ± 0.051
2.5	$.3.4 \pm 0.9$	464.4 ± 10.3	0.368 ± 0.053
1-4	2.7 ± 0.9	291,7 + 3,8	0,300 + 0,017
1-4	2.2 ± 0.6	304,6±5	0,307 ± 0,031
1-3	1.8 ± 0.5	571,1 ± 11,3	0,308 + 0,012
	2-9 5-9 - 2-5 1-4 1-4 1-3	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Tabla 1. Diámetro de fibra y tamaño de vesículas autoensambladas de lecitina de soja

A partir del trabajo realizado hasta el momento se concluye que es posible obtener vesículas que se forman in situ a partir de la disolución de membranas electrohiladas anfifílicas a temperatura ambiente; y se aprecia que hay una relación entre tamaño de vesícula y diámetro de fibra: a menores tamaño de fibras se obtienen vesículas más pequeñas. Se observó que, al aumentar la porosidad de las membranas fibrosas, el índice de polidispersidad de las vesículas disminuyó notablemente. Por último, la incorporación de energía mediante una breve agitación reduce el tamaño de la fibra, obteniendo vesículas de menor tamaño. Estos sistemas resultan interesantes para su evaluación posterior como sistemas portadores de agentes activos.

2. REFERENCIAS

1. Deng-Guang Yu et al Soft Matter, 2011, 7, 8239-8247. 2011



OXIDIZED SUGAR AS CROSS-LINKER IN ELECROSPUN MATS BASED ON SOY PROTEIN ISOLATED FOR TISSUE ENGINEERING

Matthäus Davi Popov Pereira da Cunha⁽¹⁾, Gustavo Abel Abraham⁽¹⁾*

⁽¹⁾Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), (Universidad Nacional de Mar del Plata -CONICET), Av. Cristóbal Colón 10850, B7606BWV Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: gabraham@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

The interest on the use of plant-derived proteins to develop electrospun scaffolds for biomedical applications has increased because their advantages over other polymers, such as high availability in nature, tailorable properties, biodegradability, biocompatibility, and biological activities [1]. Among the plant-derived proteins, SPI has been the most studied protein using electrospinning processing technique. However, electrospun SPI has shown high solubility in water (it lasts up to 24 h) and it is not suitable for biomedical applications. To overcome the lack of SPI water-stability, different strategies, such as chain crosslinking or blending with other polymers, have been explored [2-3]. As shown in a previous work [4], oxidized sugar (OS) has shown a great potential to cross-link electrospun soy protein-polyvinyl alcohol systems. Therefore, in this work, a sugar oxidation process was optimized, and its product was used to cross-link SPI chains in SPI-PEO electrospun mats. Different ratios of primary amino acids to oxidized sugar reactive groups (1:0.5, 1:1, and 1:2) were added to the SPI-PEO solutions and then electrospun. The microstructures were observed by SEM (Figure 1) and its possible to observe a uniform and defecteless fibrous microstructure in all samples. Further tests, such as DSC, TGA, FTIR, and degradations tests, were carried out and are still under analysis.



Figure 1. SPI-PEO-OS SEM micrographs: 1:0.5 (A); 1:1 (B); and 1:2 (C)



2. REFERENCIAS

1. M.D. Popov Pereira da Cunha, P.C. Caracciolo, G.A. Abraham. Latest advances in electrospun plant-derived protein scaffolds for biomedical applications. Curr. Opin. Biomed. Eng., 18 (2021), p. 100243. 2. X. Liu, Y.-L. Hsieh. Amphoteric soy protein-rich fibers for rapid and selective adsorption and desorption of ionic dyes. ACS

Omega, 5 (1) (2020), pp. 634-642.

3. D. Budurova, F. Ublekov, H. Penchev. The use of formic acid as a common solvent for electrospinning of hybrid PHB/Soy protein fibers. Mater. Lett., 301 (2021), p. 130313. ABC

4. D. Lubasova, J. Mullerova, A.N. Netravali. Water-resistant plant protein - based nanofiber membranes. J. Appl. Polym. Sci., 132 (2015).



Melina Hankovits^{(1)*}, Marcos López⁽²⁾, Roberto Boeri⁽²⁾, Josefina Ballarre⁽¹⁾, Silvia Ceré⁽¹⁾

 ⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), División Electroquímica Aplicada., CONICET-UNMdP, Av Colon 10850. 7600 Mar del Plata, Argentina.
 ⁽²⁾ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), División Metalurgia., CONICET-UNMdP,

Av. Colon 10850. 7600. Mar del Plata, Argentina.

*mhankovits@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los metales son ampliamente utilizados como dispositivos biomédicos extra e intra corpóreos permanentes o temporales. Estos materiales deben ser biocompatibles, y además minimizar la liberación de iones potencialmente tóxicos hacia los tejidos [1]. Dentro de las aplicaciones traumatológicas, los metales biodegradables son estudiados como implantes temporarios en dispositivos de fijación para restaurar fracturas óseas por sus adecuadas propiedades mecánicas y la posibilidad de evitar una segunda intervención quirúrgica para retirar el dispositivo [2]. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el potencial uso de aleaciones Fe-Mn como material para dispositivos intracorpóreos temporarios. Para ello se desarrollaron dos tipos de aleaciones, una de hierro (Fe) con 21% en peso de manganeso (Mn) (Fe21Mn) y otra de Fe con 30% en peso de Mn (Fe30Mn) y se tomó al hierro puro como material de referencia. Se caracterizó su respuesta electroquímica y se analizaron las respectivas microestructuras y microdurezas.

Las muestras de Fe se obtuvieron a partir de un cilindro de material puro (Fe 99.99% pureza, Johnson and Matthey). Las dos aleaciones se obtuvieron por microfusión con electrodo inerte a partir de láminas delgadas de manganeso metálico electrolítico 99,90% y hierro en polvo 99,90% de pureza (TENAX S.A.).

Las pastillas de Fe21Mn y Fe30Mn obtenidas se seccionaron con disco abrasivo. Los materiales fueron pasivados en ácido nítrico concentrado (65% p/p, Cicarelli), embutidos en resina acrílica, para exponer un área controlada en los ensayos electroquímicos y pulidos con lijas de SiC hasta granulometría 600. Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda de tres electrodos termostatizada a 37 °C con contra-electrodo de platino (Cordes S.A., Argentina), electrodo de referencia de calomel saturado (ECS, Radiometer) y usando como electrodo de trabajo la muestra bajo estudio correspondiente en cada caso.

Como electrolito se utilizó una solución fisiológica simulada (SBF) [3] deaireada durante 20 min con burbujeo de N_2 para simular la concentración de oxígeno en servicio. Se realizaron ensayos de corriente continua (curvas de polarización), y de corriente alterna (espectroscopía de impedancia electroquímica) luego de 2 h de inmersión en SBF con una unidad de medición electroquímica Reference 600 (Gamry, USA).

Se realizó el revelado de la microestructura con nital (2% en peso) luego de pulir la superficie con alúmina hasta acabado de espejo. Las estructuras fueron observadas con microscopía óptica (Leica DMI3000 M). Se analizó la dureza de los materiales sintetizados por medio de ensayos de micro-indentación Vickers (Digital Microhardness tester PMH-1000).

En la Figura 1 se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas para las dos aleaciones estudiadas y el metal base en SBF. Se observa que las dos aleaciones de Fe-Mn presentan densidades de corriente mayores que la que presenta el Fe puro, siendo mayor al incrementar el contenido de Mn. Al analizar las microestructuras se observó la presencia de inclusiones y una

segunda fase en los bordes de grano en las aleaciones de Fe21Mn y Fe30Mn. En esta última, la segunda fase se presenta en forma continua y en mayor cantidad. Los valores de dureza obtenidos para las aleaciones analizadas mostraron una disminución para las muestras con mayor proporción de segunda fase o Mn en la composición. La microestructura observada, así como los resultados de los ensayos preliminares de degradación, podrían sugerir que las aleaciones con depósitos en bordes de grano, como las que poseen las aleaciones de Fe-Mn, presentan sitios preferenciales para el ataque de los materiales, lo que aumentaría su velocidad de corrosión en medio fisiológico. Se prevén realizar ensayos complementarios para continuar el análisis de la relación entre microestructura, la resistencia a la corrosión y la dureza de las aleaciones.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones de Fe-Mn analizadas, comparadas con Fe puro.

2. REFERENCIAS

1. J.B. Park, J.D. Bronzino, Biomaterials: Principles and Applications, CRC Press, 2002.

2. H. Han, S. Loffredo, I. Jun, J. Edwards, Y. Kim, H. Seok, F. Witte, D. Mantovani, S. Glyn-Jones, Current status and outlook on the clinical translation of biodegradable metals, Materials Today, Volume 23, Elsevier, 2019.

3. T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? Biomaterials, Volume 27, Elsevier, 2006.



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ANDAMIOS DE VIDRIO BIOACTIVO CONTENIENDO PARTÍCULAS MESOPOROSAS, CON CAPACIDAD DE LIBERACIÓN DE ANTIBIÓTICOS

Manuela Matar Prior^(1,2), Josefina Ballarre⁽²⁾, Aldo R. Boccaccini^{(1)*}

⁽¹⁾ Institute of Biomaterials, University of Erlangen-Nuremberg, Cauerstrasse 6, 91058 Erlangen, Germany.
 ⁽²⁾ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, 7600 Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): aldo.boccaccini@fau.de

1. RESUMEN

La ingeniería de tejidos (TE) es conocida como una forma prometedora de reparar y regenerar tejidos como la piel y los huesos (BTE, bone tissue engineering), que se dañaron o perdieron debido a enfermedades, lesiones traumáticas o envejecimiento [1]. Un material con el cual pueden sintetizarse andamios para regeneración ósea son los vidrios o cerámicos bioactivos. Un desafío importante en el desarrollo de andamios para BTE es encontrar un equilibrio entre la porosidad del andamio y las propiedades mecánicas adecuadas[2]. Este desafío es problemático en el caso de 45S5 Bioglass® debido a su carácter frágil y su baja resistencia intrínseca a la fractura. Para aumentar las propiedades mecánicas del andamio de vidrios bioactivos se han realizado muchas investigaciones. Una de las formas eficientes es recubrir la superficie del andamio con otros materiales biocompatibles como polímeros biodegradables o nanopartículas, como nanodiamantes, nanopartículas de vidrio bioactivo (nBG) o nanotubos de carbono [3]. Recubrir el andamio con nBG puede mejorar sus propiedades mecánicas y comportamiento biológico al mismo tiempo [4]. Los vidrios bioactivos mesoporosos (MBG) han atraído cada vez más atención en los últimos años para la regeneración del tejido óseo debido a sus excelentes propiedades bioactivas y aplicaciones multifuncionales, como la carga de fármacos, etc. En este trabajo se plantea la generación de andamios bioactivos cerámicos generados por el clásico método de réplica desarrollado por primera vez en 2006 [5]. Estos andamios son recubiertos con partículas mesoporosas de vidrio de sílice, dopadas con un antibiótico tipo (tetraciclina), con el fin de lograr biocompatibilidad, bioactividad, y poder antibacterial.

Las partículas MBG fueron sintetizadas utilizando un proceso de Stöber modificado. Por otro lado, mediante el método de la réplica, se generaron matrices de vidrio bioactivo 45S5 comercial. Se sinterizaron las piezas de 0.5cm³ aproximadamente a 1000 0C. Luego las matrices fueron embebidas en una suspensión de etanol conteniendo 200g/L de partículas MBG y se dejaron secar a 60 grados por al menos 12 horas.

Para embeber las partículas mesoporosas con la droga modelo (tetraciclina), se utilizó una solución de tetraciclina de concentración 10g/L y las matrices se pusieron en inmersión en una suspensión de etanol conteniendo 200g/L de partículas MBG por 10 segundos.

La caracterización de las matrices con y sin partículas MBG fue realizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), medida tradicional de densidad, tomografía computada, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR). También las muestras fueron analizadas a la compresión con una celda de carga de 1000N y velocidad de traversa constante de 0.5 mm/min. Se analizó la degradación y bioactividad de las matrices y las matrices con MBG mediante inmersión a 1, 7 y 14 días en Solución Fisiológica simulada. Las muestras fueron luego analizadas por SEM. DRX y FTIR.

Para analizar el comportamiento liberador de fármacos y antibacterial, las muestras con MBG



En la Figura 1 puede observarse la estructura de los andamios, sin y con las MBG. El agregado de estas últimas, al tener que someter a la estructura a sucesivos procesos de secado, generan fisuras en la matriz, aunque eso no debilita notoriamente la estructura: los ensayos de compresión revelaron cargas de rotura de 0.08 ± 0.02 [MPa] y 0.14 ± 0.05 [MPa] para las matrices sin y con partículas MBG respectivamente.



Figura 1. Estructura matriz mesoporosa (a) con vidrio bioactivo, (b) con vidrio bioactivo y partículas de vidrio mesoporosas (MBG).

Las estructuras resultantes resultaron bioactivas a los 7 días de inmersión en solución fisiológica a 37 °C, mostrando características de formación de depósitos de hidroxiapatita carbonatada en su superficie.

También se logró observar la liberación de la tetraciclina que se adsorbió en las MBG. Luego de 168 horas, se logró un porcentaje de liberación acumulado de 12%, mediante ensayos de halo de inhibición antibacteriales, pudo observarse que dicha liberación actúa inhibiendo la producción de biofilms bacterianos en el área cercana al implante poroso, en las siguientes 24hs luego de estar en contacto con la cepa tanto gram negativa como positiva.

2. REFERENCIAS

2. Fu Q, Saiz E, Rahaman M N, et al. Bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering: state of the art and future perspectives. Materials Science and Engineering: C, 2011, 31(7): 1245-1256.

4. Roohani-Esfahani S I, Nouri-Khorasani S, Lu Z F, et al. Effects of bioactive glass nanoparticles on the mechanical and biological behaviour of composite coated scaffolds. Acta Biomaterialia, 2011, 7(3): 1307-1318.

5. Chen, Q.Z., et al., 4585 Bioglass®-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering. Biomaterials 2006, 27:2414-2425.

^{3.} Boccaccini, A. R., et al., Carbon nanotube coatings on Bioglass-based tissue engineering scaffolds. Adv. Funct. Mater. 2007, 17:2815-2822.



(

BIOACTIVE CHITOSAN/SILICA COATINGS BY ELECTROPHORETIC DEPOSITION TECHNIQUE FOR ENHANCING STAINLESS STEEL IMPLANTS

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

(

María Rosa Katunar^(1,2), Florencia Díaz⁽¹⁾, Aldo R. Boccaccini⁽¹⁾, Josefina Ballarre^{(2)*}

⁽¹⁾ Institute of Biomaterials, University of Erlangen-Nuremberg, Cauerstrasse 6, 91058 Erlangen, Germany. ⁽²⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colon 10850, 7600 Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): jballarre@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

At the present time the use of stainless steel removable screws for bone or plate fixation is considered, especially in developing countries due to a cost difference with premium alloys. The improvement of implant surfaces is a key issue to make the surgical procedure and the patient recovery, a success. Silica based bioactive glass in nanoparticles shape can be used as apatite (bone) precursors. Sol gel method, contrary to fused generated glasses, can generate porous and homogeneous systems, capable of enhance dissolution rates. Stoeber modified method for generated silica based nanoparticles is suitable for monodisperse particle size ones. The aim of this project is to enhance the bioactivity of stainless steel implants by a chitosan electrophoretic deposited coating containing silica-calcia nanoparticles.

Monodispersed spherical bioactive glass nanoparticles (nG) were prepared by a modified Stoeber method (1). Briefly, a solution containing ethanol and TEOS, was added to another solution containing distilled water, ethanol and ammonia solution (28%), under magnetic stirring. After 30 min of reaction, Ca(NO3)2•4H2O was added to the suspension and stirred for another 1.5 h. The obtained suspension was centrifuge, and washed two times with destillated water and two times with ethanol. The wet powder was dried at 60°C in electric furnace and then calcinated at 700 °C for 2h. The obtained particles were milled and characterized by size. Coatings were made by electrophoretic deposition (EPD) method. The solution-suspension used was made with destillated water and acetic acid with 1 g/L of chitosan. The solution was kept under vigorous stirring for 24h at room temperature and storage in 4 °C. Silica-calcia particles were dispersed in ethanol (0.5 (0.5nG) or 0.75 (0.75nG) g/L) with stirring for an hour. All EPD coatings were obtained by applying a direct current (DC) with power supplier (2). Planar sheets of AISI 316L stainless steel were used as counter electrodes as well as substrates. The process was conducted by applying a constant voltage of 30V for 3 minutes at room temperature, with a separation between electrodes of 10 mm.

Surface characterization of the generated EPD coatings was analyzed by SEM and optical images, roughness, adhesive behaviour and FTIR spectroscopy essays. Also degradation of the coatings and apatite deposition was analyzed at 7 days of immersion in simulated body fluid at 37 °C. To assess cell viability, proliferation, and morphology on the different sample surfaces, murine stromal cells ST-2 were used. For this, 12600 cells cm- 2 were seeded on each material and incubated. After 1, 4, and 10 days of cell seeding, WST-8 assay (2-(2-methoxy-4-nitrophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-5-(2,4-disulfophenyl)-2H-tetrazolium, monosodium salt). was evaluated. The morphology of ST-2 cells adhered on the different sample surfaces at the same time points was characterized by fluorescence... Calcein solution (4 μ L/mL) and DAPI solution (1 μ L/mL) were used for the staining following standard protocols. All samples were characterized by fluorescence microscopy.

The generated particles were analysed in size and tendency of agglomeration: it was found a main diameter of 450nm and some clusters when dispersed in water. The generated EPD



chitosan/nanoparticles coatings are homogeneous but with rough surfaces. The Ra parameter of the 0.5 and 0.75nG coatings were 0.49 and 0.695 respectively, compared with the polished stainless steel substrate (0.091). But the adhesion of the layers was good, following the ASTM D3359-14 norm for testing. The thickness of the generated coatings was around 20 microns, being the samples of 0.75nG slightly thicker (25). Regarding the hydrofilicity of the coatings, a comparison between the 0.5nG and the stainless steel substrate was analysed and found that the generated surface was more hydrophilic (59.6° vs 86.9°). Different researchers mentioned that the optimum contact angle for cell adhesion is between 50 and 80° (3). Immersion test in SBF demonstrated the presence of phosphates, related with hydroxyl carbonate apatite at the surface of 0.75nG, and in less proportion, in 0.5nG. From the WST-8 assay, it can be deduced that after 1 day, a few amount of cells adhered and proliferated over 0.5nG; 0.75nG and SS316L samples. However, by day 4 the number of cells over all the surfaces increased compared to the first time point. In addition, cells continue growing on every samples evaluated up till 10 days, even though, a delayed could be observed over 0.5nG and 0.75nG conditions.



Figure 1. Photomicrographs of ST-2 cells proliferation over 0.5nG, 0.75nG and SS 316L at 1, 4, and 10 days (end point) after cell seeding at 100x. Merge, Green: Calcein staining (cytoskeleton); blue: Dapi staining (cell nuclei).

Cell morphology on the different samples was also investigated by staining the cell cytoskeleton and nuclei (Figure 1.). After one day of seeding, cells over 0.5nG and 0.75nG appeared to be not well spread through all surfaces but they could recover along the days of seeding By day 4, increased number of cells on all surfaces could be observed; however, in particular over 0.5nG and 0.75nG samples cells adhesion was not homogenous. Nevertheless, cell number over 0.75nG could be higher compared to 0.5nG.

2. REFERENCIAS

1. El-Rashidy, A. A., Waly, G., Gad, A., Hashem, A. A., Balasubramanian, P., Kaya, S., Sami, I. (2018). Preparation and in vitro characterization of silver-doped bioactive glass nanoparticles fabricated using a sol-gel process and modified Stöber method. Journal of Non-Crystalline Solids, 483, 26–36.

2. Mahlooji, E., Atapour, M., & Labbaf, S. (2019). Electrophoretic deposition of Bioactive glass – Chitosan nanocomposite coatings on Ti-6Al-4V for orthopedic applications. Carbohydrate Polymers, 115299.

3. J.I. Rosales-Leal, M.A. Rodríguez-Valverde, G. Mazzaglia, P.J. Ramón-Torregrosa, L. Díaz-Rodríguez, O. García-Martínez, M. Vallecillo-Capilla, C. Ruiz, M.A. Cabrerizo-Vílchez, Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion, Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 365, Issues 1–3, 2010, Pages 222-229, ISSN 0927-7757.
ESTUDIO PRELIMINAR DE LA ALEACION Mg-0.94Zn-0.15Ca (%peso) COMO POTENCIAL MATERIAL PARA REGENERACION DE NERVIO PERIFERICO

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Maria Rosa Katunar⁽¹⁾, Maria Florencia Tano de la Hoz⁽¹⁾, Andrea Gómez Sánchez⁽²⁾, Silvia M. Ceré^{(1)*}

⁽¹⁾Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, B7606WV Mar del Plata, Argentina

⁽²⁾CIT Villa María –CONICET, Arturo Jauretche 1555, Villa María, Córdoba, Argentina. UTN-FRVM, Boulevard Alvear 1900, Villa María, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): smcere@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Las neuropatías periféricas son enfermedades neurodegenerativas comparables en prevalencia con los accidentes cerebro vasculares y la enfermedad de Alzheimer. Es sabido que las lesiones y enfermedades que afectan al sistema nervioso, tanto central como periférico afectan anualmente a más de un millón de personas en todo el mundo. En consecuencia, tienen un impacto severo en la calidad de vida de dichas personas y generan un gasto importante al sistema de salud [1]. Las consecuencias específicas dependerán del nervio afectado, pero generalmente se manifiestan con alteraciones sensomotoras, llevando a alteraciones en la marcha y desarrollo de dolor neuropático severo. En la última década, el progreso de las ciencias biomédicas ha permitido el desarrollo de nuevos métodos de ingeniería tisular que proyectan avances en la terapia para este tipo de lesiones neurales. Numerosas investigaciones se han centrado en desarrollar dispositivos tubulares biodegradables que promuevan la regeneración neural, denominados conductos de guía nerviosa (NGCs, del inglés nerve guidance conduit). Si bien algunos NGCs están disponibles comercialmente para la reparación de nervios periféricos transectados, su capacidad para la reparación de grandes brechas (mayores a 15 mm) es muy limitada y sus resultados clínicos siguen siendo cuestionables. Por ello, es imperiosa la necesidad de nuevos estudios que permitan avanzar en la búsqueda de materiales biodegradables capaces de promover la regeneración neural con el objetivo final de lograr la reinervación de los órganos diana y la restitución de sus funciones, generando así nuevos y mejores tratamientos terapéuticos [2]. En los últimos años, los materiales metálicos biodegradables han sido ampliamente estudiados por su potencial aplicación en la práctica clínica; entre ellos, el Mg y sus aleaciones surgen como candidatos prometedores en este campo [31-34]. El Mg es considerado actualmente una buena alternativa para prótesis temporales dado que es el cuarto catión más abundante en el cuerpo humano y puede excretarse rápidamente a través de la orina así como también es indispensable en numerosas reacciones enzimáticas [3-6]. Se ha demostrado que su aleación con Zn y Ca, elementos esenciales para el metabolismo humano, exhibe buenas propiedades mecánicas generales y adecuada resistencia a la corrosión [7]. Además, estudios in vitro de citotoxicidad han demostrado que la aleación Mg-Zn-Ca exhibe una biocompatibilidad adecuada [8]. Sin embargo, la rápida velocidad de corrosión de las aleaciones de Mg y la liberación de H2; la cual podría llevar una respuesta inflamatoria indeseada e incluso dolor en zonas aledañas al implante, ha llevado a un retraso en su introducción para aplicaciones terapéuticas y a la necesidad de plantear alternativas en su composición y/o tratamiento superficial para su potencial aplicación.

El objetivo de este trabajo se centra en estudiar las características superficiales de una aleación base Mg (ZX10, Magnesium Innovation Centre, Alemania) para su futura aplicación en la regeneración de daño en nervio periférico y su posterior aplicación en la construcción de NGCs. Se propone evaluar la velocidad de degradación en medio fisiológico a través de su comportamiento electroquímico en condiciones in vitro y estudiar sus características superficiales en aleaciones esterilizadas con calor tomando como blanco el material sin





Figura 1: Espectros Raman para ZX10 a distintas condiciones superficiales y distintos tiempos de inmersión en SBF: A) sin esterilizar, B) esterilizado a 180°C 1h.

2. REFERENCIAS

Yi, S., Xu L., and Gu X., Scaffolds for peripheral nerve repair and reconstruction. Experimental Neurology, 2018. 319: 112761.
 Vijayavenkataraman S., Nerve guide conduits for peripheral nerve injury repair: A review on design, materials and fabrication methods, Acta Biomaterialia, 2020. 106:p. 54-69.

3. H. Li, and L. Qin, Progress of biodegradable metals, Progress in Natural Science: Materials International. 2014. 24:p. 414-422. 4. Li, X., Liu, X., Wu, S., Yeung, K.W.K., Zheng, Y., and Chu, P.K. Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface, Acta Biomaterialia, 2016. 45:p. 2-30.

5. Zheng, Y.F., Gu, X.N., and Witte, F. Biodegradable metals. Materials Science and Engineering, 2017. 77:p.1-34.

6. Chen, Y., Dou, J., Yu, H., and Chen C. Degradable magnesium-based alloys for biomedical applications: The role of critical alloying elements, Journal of Biomaterials Applications. 2019. 33:1348-1372.

7. Yang, M., Liu, D., Zhang, R., and Chen, M., Microstructure and Properties of Mg-3Zn-0.2Ca Alloy for Biomedical Application. Rare Metal Materials and Engineering, 2018. 47(1)93–98.

8. Sun, Y., Zhang, B., Wang, Y., Geng, L., and Jiao, X. Preparation and characterization of a new biomedical Mg-Zn-Ca alloy, Materials & Design, 2012. 34:p. 58-64.

3D PRINTED POLYESTERURETHANE COMPOSITE SCAFFOLDS FOR TISSUE ENGINEERING

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Nayla J. Lores^{(1)*}, Beatriz Aráoz⁽²⁾, Xavier Hung⁽³⁾, Mariano H. Talou⁽³⁾, Josefina Ballarre⁽⁴⁾, Gustavo A. Abraham⁽¹⁾, Pablo C. Caracciolo⁽¹⁾

⁽¹⁾Biomedical Polymers Division, Material Science and Technology Research Institute (INTEMA), University of Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

⁽²⁾ Laboratory of Biomaterials, Biomechanics and Bioinstrumentation, (Lab3Bio), Institute of Emerging Technologies and Applied Sciences (ITECA), School of Science & Technology (ECyT), National University of San Martin (UNSAM), Buenos Aires, Argentina

⁽³⁾ Ceramic Division and ⁽⁴⁾Applied Electrochemical Division, Material Science and Technology Research Institute (INTEMA), University of Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

* nlores@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Fused deposition modeling (FDM) uses polymer/composite-based filaments to build threedimensional structures by successively depositing layer-by-layer extruded filaments potentially useful to treat bone defects. CAD models, obtained directly from computed tomography, allow the generation of tailored structures for each patient [1]. While FDM developments have been remarkable thus far, they are still significantly limited by the availability of printable, functional material systems that meet the requirements of a broad range of industries (i.e., healthcare, manufacturing, packaging, aerospace, automotive, and biomedical industries). Despite the dominance of commodity plastics (i.e., PET, PP, PS, ABS, etc.), biopolymers and synthetic biodegradable polymers have recently emerged for the development of innovative printable polymer-based systems [2]. Over the last years, bioresorbable polymeric / bioactive ceramic composites have been proposed as attractive materials for bone tissue engineering applications. In this regard, bioactive glasses and apatite-wollastonite glass-ceramics (GC) have been widely explored for these applications [3] since they confer osteoconductive and osteoinductive properties to the composite. In this work, 3D printed composite scaffolds based on bioresorbable polyesterurethanes (SPEU) were developed for bone tissue engineering applications. Poly(3hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV), a natural-based polyester synthesized using microbial fermentation of carbon-based feedstock, Bioglass 45S5(BG) and GC were incorporated in the filament formulation [4,5].

SPEU were synthesized from 1,6-hexamethylenediisocyanate, poly(ε -caprolactone) diol and 1,4-butanediol by two-step polymerization. Formulations with 50% and 60% w/w hard segment content (HS), named SPEU50 and SPEU60 respectively, were obtained. SPEU50 and SPEU60 were mixed with 5% and 10% (w/w) of GC (20-45 μ m). Furthermore, SPEU50 was mixed with 30% (w/w) PHBV and 5% (w/w) BG. All the mixtures were milled and extruded using a Thermo Fisher ScientificTM Process 11 twin screw mini-extruder. The effect of different FDM printing parameters, such as printing speed, layer thickness, printing orientation patterns, nozzle and platform temperature on the scaffold fabrication was evaluated.

All the filaments and scaffolds with rectilinear patterns were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (ATR-FTIR), dynamic mechanical analysis (DMA), compression test (EMIC 23–50, Instron), contact angle, and scanning electron microscopy (SEM). Bioactivity tests were performed upon immersion of scaffolds in simulated body fluid (SBF) for different periods within 28 days. In addition, biological assays were performed with human osteoblast-like cells (MG-63) and osteoblastic precursor cell line (MC3T3-E1). Cell viability, adhesion, proliferation, and morphology were evaluated by fluorescence microscopy, SEM and WST-8 cell counting Kit-8.



SPEU composite filaments with uniform diameter were obtained without needing additives. The incorporated inorganic particles were found mainly inside the filament.

FTIR spectra were normalized in order to perform a semiquantitative analysis. As expected, a decrease in the absorbance of carbonyl-ester band together with an increase in carbonyl-urethane bands was observed with the increase in HS content. Moreover, the increase in H-bonded carbonyl-urethane bands could be associated to a rise in phase separation. TGA and DSC thermograms displayed no changes in thermal stability nor crystallinity of the filaments with the processing technique. As expected, the incorporation of PHBV and inorganic particles led to an increase in the elastic modulus of filaments. The increase in hard segment content (SPEU60 respect to SPEU50) led also to a stiffer material, as observed by tensile tests of the filaments and compression assays of the 3D structures.

It was reported that scaffolds with a mean pore size in the range of $300-350 \ \mu m$ are optimal for bone tissue engineering. Therefore, FDM parameters were explored to control pore size for the different materials.

Printed scaffolds with an adequate pore size were obtained, except for the SPEU50/PHBV/BG system.

Contact angle measurements of SPEU matrices were close to 90°, while the systems containing PHBV (hydrophobic and crystalline polymer) displayed a value of 105-110°. SPEU60, SPEU60-GC, SPEU50/PHBV and SPEU50/PHBV/BG scaffolds displayed good viability and proliferation cell response, being the latter the more promising. Bioactivity tests evidenced the deposition of crystals on the surface of the matrices. However, their morphology was not typical of carbonated hydroxyapatite (HCA) (acicular and cauliflower type), and as the characteristic infrared bands of HCA overlap with those of SPEU the formation of HCA could not be confirmed by these techniques. Despite this, SEM-EDS analysis corroborated the presence of HCA with a ratio of Ca/P \approx 1.68 for SPEU50/PHBV/BG scaffolds.

Matrices based on SPEU composite filaments were successfully obtained by FDM. The desired geometry, pore size and porosity could be achieved by properly setting FDM parameters. The printed scaffolds showed dimensional stability and high reproducibility. We believe these findings may benefit the design and fabrication of advanced implants, where a lack of 3D printable biomaterials exists for use in tissue engineering applications. To improve the in vitro performance of the scaffolds, a surface modification to increase their hydrophilicity and promote cell adhesion and proliferation is being carried out.

Acknowledgments

NJL thanks to CONICET and DAAD for the fellowships awarded. The authors would like to acknowledge: Prof. Dr.-Ing. habil. Aldo R. Boccaccini and Dr. Liliana Liverani (Institute of Biomaterials, Department of Materials Science and Engineering, Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nuremberg, Germany) for their support and collaboration during the stay of the fellow NJL in the framework of the DAAD scholarship and, I. D. Adrian Oviedo for technical support on filament extrusion process (Nanotechnology Argentinian Foundation).

2. REFERENCIAS

1. Caracciolo P.C, Lores N.L, Abraham G.A. In Materials for Biomedical Engineering: Hydrogels and Polymer-Based Scaffolds (Holban, A.M., Grumezescu, A.M., eds), Chapter 8 (2019) 235-258, Elsevier, Amsterdam.

2. Awasthi P, Banerjee S.S. Fused deposition modeling of thermoplastic elastomeric materials: Challenges and opportunities. Addit Manuf 46 (2021) 102177.

3. Ryszkowska J.L, Auguscik M, Sheikh A, Boccaccini A.R. Biodegradable polyurethane composite scaffolds containing Bioglass® for bone tissue engineering Compos. Sci. Technol. 70 (2010) 1894-1908.

4.Aráoz B, Karakaya E, Wusener A.G, Detsch R, Bizzotto J, Gueron G, Boccaccini A.R, Hermida E.B. 3D printed poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-45S5 bioactive glass composite resorbable scaffolds suitable for bone regeneration. J. Mater. Res. 39 (2021) 4000-4012.

5. Ballarre J, López D.A, Rosero NC, Durán A, Aparicio M, Ceré, S.M. Electrochemical evaluation of multilayer silica-metacrylate hybrid sol-gel coatings containing bioactive particles on surgical grade stainless steel. Surf. Coat. Technol. 203 (2008) 80-86.



P. Bonvicini Menéndez^{(1)*}, M. Gauna⁽²⁾, K. Kang^(1,3), C. Llorente^(1,3), N. Scarano⁽⁴⁾, J. Culcasi⁽¹⁾, P. Bilmes⁽¹⁾

⁽¹⁾ Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física "Ing. Gregorio Cusminsky" (LIMF), Universidad Nacional de La Plata, CIC PBA, La Plata, Argentina.

⁽²⁾ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIČ), UNLP-CONICET, M. B. Gonnet, Argentina.

⁽³⁾ Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), Argentina

⁽⁴⁾ Kinetical SRL, Calle 6 n° 3658, B1884BBE, Berazategui, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): pablo.bonvicini@ing.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

La manufactura aditiva (MA), más conocida como impresión 3D, es un proceso de fabricación en el que se obtiene una construcción 3D mediante la generación de capas secuenciales del material. Esta metodología de creación rápida de prototipos/productos está transformando la forma en que se diseñan, desarrollan y fabrican los dispositivos médicos al permitir la producción bajo demanda, en bajas producciones y hasta personalizadamente, sin necesidad de equipos o herramientas especiales [1]. Las impresiones con características novedosas, como ser geometrías complejas y con gradientes de porosidad en el material, hacen que la fusión por haz de electrones (EBM) sea popular para una variedad de aplicaciones diferentes.

En el campo de los biomateriales ortopédicos de los más altos desempeños (por ej. Ti Gr.4 y Ti Gr.23), con los mayores requerimientos de biocompatibilidad y biofuncionalidad, se ha utilizado para conformar implantes con estructuras trabeculares para promover la compatibilidad de rigidez con el tejido óseo y facilitar su osteointegración. Se ha demostrado que la incorporación de estas estructuras porosas mejora el contacto y anclaje del tejido óseo en crecimiento y la estabilidad del implante [2].

En este trabajo se fabricaron prototipos de vástagos femorales con trabeculados en la zona proximal de los mismos y copas acetabulares con trabeculados superficiales externos mediante MA-EBM (ARCAM Q10 Plus, Kinetical SRL) a partir de polvos ARCAM Ti6Al4V ELI ASTM F3001 (45-106 μ m), empleando orientaciones y parámetros de fabricación estándar recomendados por el fabricante. De acuerdo con recomendaciones de la norma ASTM F3001 para componentes sometidos a cargas cíclicas, una serie de vástagos fueron sometidos a tratamientos termomecánicos de compactado isostático en caliente: HIP (954 ±14 °C – 100 MPa – 3 hs). Los prototipos de vástagos (con y sin tratamiento, VCH y VSH respectivamente) así como los de copas acetabulares (CA) se caracterizaron mediante microscopía óptica (MO), electrónica de barrido analítica (SEM-EDS) y difracción de rayos X (DRX).

La microestructura está constituida por múltiples granos β (bcc) previos columnares de tamaños y formas irregulares, alineados paralelos a la dirección de construcción Z. Los granos β previos columnares se encuentran delimitados por una capa α (hcp) de límite de grano (α GB). Para el vástago sin tratamiento y la copa acetabular, en el interior de los granos columnares se observa una microestructura β transformada: estructura laminar $\alpha/\alpha' + \beta$ tipo tejido de canasta (o Widmanstätten), junto con agujas de fase α/α' de distintos tamaños y orientaciones, incluso algunas que atraviesan el ancho de los granos columnares. El espesor promedio de las placas α es de $\sim 1 \ \mu$ m. Para el vástago con tratamiento la microestructura también resulta laminar $\alpha + \beta$, pero con un marcado engrosamiento microestructural tanto de los listones α como de los listones β , desarrollando un ancho de placa α de $\sim 4 \ \mu$ m. No se evidenció la presencia de morfología de fase α/α' en forma de agujas. También es evidente el cierre completo de la porosidad característica



(densificación casi total) desarrollada por este método de fabricación.

Las agujas típicas visibles en las secciones metalográficas atacadas de las muestras CA y VSH, indican que la microestructura podría considerarse con la presencia de martensita α' residual que aún no se descompuso completamente en la estructura duplex $\alpha + \beta$ durante el proceso de EBM, que mantiene una temperatura de construcción de ~600 °C [3-5]. Esto se contrastó con análisis de DRX donde se evidencia la presencia de cierta fracción de α' , junto con la fase α (ambas fases tienen la misma estructura cristalina y parámetros de red similar) y una porción minoritaria de fase β en las muestras sin tratamiento. Mientras que en el vástago tratado térmicamente se evidencia una mayor fracción de fase β y no se detecta presencia de α' , ya que durante el tratamiento de compactado isostático en caliente a alta temperatura (954±14°C), se descompone completamente cualquier fracción de martensita remanente, dando lugar a la formación de mayor proporción de fase β , favorecida por procesos difusivos.





Figura 1 Micrografía óptica de la microestructura característica de las muestras (izq.) CA y VSH y (der.) VCH

		% en Peso				
	CA	VSH	VCH			
α	$77,63 \pm 1,2$	$89,09 \pm 1,4$	$94,1 \pm 1,9$			
β	$4,47 \pm 0,3$	$4,96 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,6$			
α'	$17,90 \pm 0,6$	$5,96 \pm 0,5$				

 Tabla 1 Porcentaje de fases obtenido mediante refinamiento estructural empleando el método de Rietveld para las muestras analizadas mediante DRX

2. REFERENCIAS

1. Wagner, W., Sakiyama-Elbert, S., Zhang, G., Yaszemski, M. Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine. 4th ed. Academic Press, UK. 2020

2. Murr, L. E., Gaytan, S. M., Martinez, E., Medina, F., & Wicker, R. B. (2012). Next generation orthopaedic implants by additive manufacturing using electron beam melting. International Journal of Biomaterials, 2012.

3. Wang, M., Li, H. Q., Lou, D. J., Qin, C. X., Jiang, J., Fang, X. Y., & Guo, Y. B. Microstructure anisotropy and its implication in mechanical properties of biomedical titanium alloy processed by electron beam melting. Materials Science and Engineering A, 743(November 2018), 123–137. 2019

4. Tan, X., Kok, Y., Toh, W. Q., Tan, Y. J., Descoins, M., Mangelinck, D., Tor, S. B., Leong, K. F., & Chua, C. K. Revealing martensitic transformation and α/β interface evolution in electron beam melting three-dimensional-printed Ti-6Al-4V. Scientific Reports, 6(May), 1–10. 2016.

5. Tan, X., Kok, Y., Tan, Y. J., Descoins, M., Mangelinck, D., Tor, S. B., Leong, K. F., & Chua, C. K. Graded microstructure and mechanical properties of additive manufactured Ti-6Al-4V via electron beam melting. Acta Materialia, 97, 1–16. 2015



Santiago M. Cantero^{(1)*}, César A. Roure⁽¹⁾, Valentín N. García⁽¹⁾, Pedro M. Lerman⁽²⁾, Roberto O. Lucci⁽¹⁾

⁽¹⁾Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba, Maestro M. Lopez esq. Cruz Roja Argentina, X5016ZAA Córdoba, Argentina.
⁽²⁾ MAHLE Argentina S.A., Bv. Santa Fe 2350, S2300KUX, Rafaela, Santa Fe, Argentina.

scantero@frc.utn.edu.ar

1. RESUMEN

Los implantes son elementos necesarios para reparar o alterar los tejidos corporales naturales. Para ello, se deben desarrollar de tal manera que sean "amigables" con el cuerpo humano y que cumplan con ser biocompatibles y poseer propiedades químicas y mecánicas para satisfacer la necesidad demandada por el cuerpo humano [1].

La elección del titanio (Ti) como material de implante se debe a sus principales características biomédicas.

Es bioinerte, es el único biometal que se oseointegra y posee una excelente resistencia a la corrosión en relación con los demás metales y aleaciones utilizadas en implantología [2-3]. Un problema asociado con el uso de metales en implantología es la excesiva rigidez que presentan en relación con el hueso. Por ejemplo, el módulo elástico del Ti es ETi = 110 GPa y para huesos corticales 20 GPa $\leq E_{bone} \leq 30$ GPa [4]. Debido a esta diferencia, las tensiones son soportadas por el elemento con el módulo de elasticidad más alto, este fenómeno se conoce como "Stress-Shielding". Este fenómeno causa la continua degradación ósea debido a la falta de actividad; conllevando al desarrollo de enfermedades como la osteoporosis [5].

Además, el Ti presenta cierta complejidad en el manejo de las técnicas de fundición y colada debido a su alta reactividad [6]; por lo que es necesaria la búsqueda de nuevas tecnologías de fabricación. Los estudios actuales se centran en la compactación en frío y sinterización de los polvos de Ti. Sin embargo, la compactación en frío no logra satisfacer la necesidad de obtener piezas de forma compleja, y dificulta la obtención de estructuras porosas con gradiente de porosidad. Debido a esto, es necesario el desarrollo y estudio de nuevas técnicas como alternativa.

La técnica de Gel casting, desarrollada inicialmente para materiales cerámicos [7-8], se está implementando en la fabricación de piezas metálicas. Su principio se basa en la polimerización in situ de un aglutinante de monómero orgánico, a través del cual se forma una red macropolimérica para mantener unidos los polvos del metal correspondiente [9]. Este tipo de técnica permite la obtención de piezas de forma compleja, como así la manipulación de la estructura porosa interna buscada.

La generación de una estructura porosa permitiría superar problemas en la fabricación de piezas en implantología, conduciendo al beneficio de disminuir la excesiva rigidez y evitar el fenómeno de Stress-Shielding. Al mismo tiempo, como la estructura ósea no es uniforme y el hueso cortical es más compacto que el hueso trabecular, sería beneficioso conseguir un material con gradiente de porosidad que permita compatibilizar la distribución de esfuerzos entre prótesis-hueso, imitando al hueso natural.

En este trabajo, se obtuvieron estructuras metálicas de titanio con gradiente de porosidad mediante la técnica de gel-casting y sinterización (Figura 1). Se utilizaron polvos de TiH_2 y de



resina acrílica (metacrilato de polimetilo) para la fabricación de muestras en "verde". Se estudiaron las condiciones adecuadas del proceso de preparación y sinterización. Luego, se caracterizaron las estructuras obtenidas mediante diferentes técnicas micrográficas y posterior análisis digital de imágenes. En este trabajo, se presentan resultados de la concentración, tamaño, distribución y forma de los poros obtenidos en las estructuras de titanio.



Figura 1. Corte transversal de una muestra metálica de Ti con gradiente de porosidad. Imagen tomada por microscopía confocal láser. Magnificación: 216X.

2. REFERENCIAS

1. Navarro M., Michiardi A., Castano O. y Planell J., Biomaterials in orthopaedics. Journal of the Royal Society Interface, 2008. vol. 5, pp. 1137-1158.

2. Shettlemore M. y Bundy K., Toxicity measurement of orthopedic implant alloy degradation products using a bioluminescent bacterial assay. J. Biomed. Mater. Res., 1999. vol. 45, no 4, pp. 395 403.

3. Tengvall O., Lundström I., Sjö rqvist L., Elwig H. y Bjursten M., Titanium hydrogen peroxide interaction: model studies of the influence of the influence of the influence on titanium implants, 1989. Biomaterials, vol. 10, no 3, pp. 166 175.

4. Oldani C.; Dominguez A., Simulación del comportamiento mecánico de un implante de cadera, Anales del XV Congreso SABI 2005, Paraná, Entre Ríos, Argentina, september of 2005.

5. Cantero S.M., Roure, C.A., Fabricación Y Caracterización De Estructuras De Titanio Porosas. Degree thesis, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina, 2017.

6. Lascano, S., Obtención y caracterización de Ti c.p. poroso para aplicaciones biomédicas, 2012.

7. Xie R., Zhou K.C., Gan X.P., Zhang D., Effects of epoxy resin on gelcasting process and mechanical properties of alumina ceramics, 2013. JAm Ceram Soc. 96(4):1107.

8. Xue J.F., Dong M.J., Li J., Zhou G.H., Wang S.W., Gelcasting of aluminum nitride ceramics, 2010. J Am Ceram Soc. 93(4):928. 9. Young A.C., Omatete O.O., Janney M.A., Menchhofer P.A., Gelcasting of alumina, 1991. J Am Ceram Soc. 74(3):612.

404



FABRICACIÓN DE SCAFFOLDS A BASE DE POLICAPROLACTONA (PCL) Y FOSFATOS DE CALCIO CON EXTRACTOS DE JUSTICIA CF. CALORÍFERA V.A.W. GRAHAM PARA APLICACIONES ANTIMICROBIANAS

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Yeison Orozco^{(1)*}, Alejandra Betancur⁽¹⁾, Carlos Paucar⁽²⁾, Alex Lopera⁽³⁾, Tatiana Lobo⁽²⁾, Katherine Fuentes⁽⁴⁾, Claudia Garcia⁽¹⁾, Alejandro Pelaez⁽⁵⁾, Oscar Suarez⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Grupo de Materiales cerámicos y Vítreos, Escuela de Física, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
 ⁽²⁾ Grupo de Materiales cerámicos y Vítreos, Escuela de química, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
 ⁽³⁾ Grupo de Nanoestructuras y Física Aplicada (NANOUPAR),Dirección Académica, Universidad Nacional de Colombia, Sede de La Paz, La Paz, Colombia

⁽⁴⁾ Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Medellín, Colombia ⁽⁵⁾Grupo de Investigación Odontología Multidisciplinar (GIOM), Universidad Cooperativa de Colombia, Colombia ⁽⁶⁾Universidad Nacional de Colombia sede Orinoquia, Colombia.

*Correo Electrónico (autor de contacto): yaorozcoo@unal.edu.co

1. RESUMEN

En el mundo, las enfermedades degenerativas y congénitas que afectan el sistema óseo han ido en aumento.

Adicionalmente, el creciente incremento de accidentes de tráfico propio de grandes y medianas urbes redunda en un alto porcentaje de fracturas que requieren atención permanente por parte de los sistemas de salud. La mayoría de estos casos requieren cirugías para su reparación, demandando el uso de dispositivos implantables de tamaños y formas personalizados, con un riesgo latente de infecciones bacterianas, principal causa de la falla de los implantes óseos [1][2]. Es por esto que la obtención de materiales sintéticos con propiedades comparables al hueso, biocompatibles y con actividad antimicrobiana han sido objeto de estudio en las áreas de bioingeniería e ingeniería de materiales en las últimas décadas [3]. Esto se debe principalmente a su aplicación en la fabricación de scaffolds (andamios) que puedan utilizarse tanto en la regeneración como en la reparación de tejidos óseos [4]. Los fosfatos de calcio y específicamente la hidroxiapatita son el principal componente inorgánico del hueso por lo que constituyen una buena alternativa para fabricar biomateriales, dada su biocompatibilidad [5]. La manufactura aditiva es una técnica ventajosa para procesar scaffolds ya que posibilita la conformación de geometrías complejas que garantizan porosidades interconectadas [6]. En el caso particular de la deposición por filamento fundido, son comunes los polímeros cuyos reportes los clasifican también como materiales biocompatibles, dentro de los que se destaca la policaprolactona (PCL). Este polímero posee características de biocompatibilidad y ausencia de toxicidad, además de su bajo punto de fusión, que permiten clasificarlo como un material para tener en cuenta en la fabricación de scaffolds biocompatibles [7]. Por otra parte, el incremento de la resistencia a los antibióticos actuales es alarmante, debido al sobre uso y automedicación, agotando las alternativas de tratamiento. Esto ha traído consigo el interés y la prioridad científica para desarrollar nuevos antibióticos o terapias de tratamiento [8]. Colombia es un país biodiverso, donde se pueden hallar una gran variedad de plantas, muchas de las cuales son conocidas ancestralmente por sus poderes curativos. Una de ellas es la Justicia cf. calorífera V.A.W. Graham, especie perteneciente a la familia Acanthaceae, popularmente conocida en la región de la Orinoquia Colombiana como "antibiótico", por sus propiedades como analgésico y antimicrobianas. El objetivo principal de este trabajo fue utilizar la manufactura aditiva para desarrollar scaffolds biocompatibles producidos a partir de partículas de fosfato de calcio y Policaprolactona (PCL), que integren extractos de plantas provenientes de la región de Orinoquía



Los fosfatos de calcio se sintetizaron por el método de combustión en solución y fueron caracterizados mediante difracción de rayos X para identificar las fases cristalinas presentes, y mediante microscopía electrónica de barrido para identificar su morfología y tamaño de partícula. Para la fabricación de los filamentos, se utilizó policaprolactona comercial (Sigma-Aldrich), la cual se disolvió químicamente en etanol, diclorometano y tetrahidrofurano para luego mezclarla con 20% de partículas de fosfatos de calcio.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Los pellets resultantes de este proceso se llevaron a una máquina de extrusión por trefilado, para crear un filamento de PCL que contenga partículas de fosfatos de calcio, con un diámetro aproximado de 1.75 mm. El filamento conformado fue utilizado para procesar, mediante la técnica de impresión 3D por deposición de filamento fundido, scaffolds en forma de TPMS tipo giroide. Estos scaffolds se impregnaron con los extractos obtenidos a partir de un proceso de percolación y rotoevaporación de la planta popularmente conocida como "antibiótico", por medio de un tratamiento de vacío para asegurar el ingreso del extracto a la estructura porosa del Scaffold. Se realizaron pruebas antimicrobianas para observar el comportamiento biológico de los scaffold funcionalizados con el extracto vegetal, con sus respectivos controles, dando como resultado que al igual que el extracto de la planta, los scaffolds impregnados con ellos tienen propiedades antibacterianas.

2. REFERENCIAS

1. B. Felice et al., "Controlled degradability of PCL-ZnO nanofibrous scaffolds for bone tissue engineering and their antibacterial activity," Mater. Sci. Eng. C, 2018.

2. M. Ribeiro et al., "Antibacterial silk fibroin/nanohydroxyapatite hydrogels with silver and gold nanoparticles for bone regeneration," Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med., vol. 13, no. 1, pp. 231–239, 2017.

3. Biswal, T., BadJena, S. and Pradhan, D., 2020. Synthesis of polymer composite materials and their biomedical applications. Materials Today: Proceedings, 30, pp.305-315.

4. Roseti, L., Parisi, V., Petretta, M., Cavallo, C., Desando, G., Bartolotti, I. and Grigolo, B., 2017. Scaffolds for Bone Tissue Engineering: State of the art and new perspectives. Materials Science and Engineering: C, 78, pp.1246-1262.

5. Swetha, M., Sahithi, K., Moorthi, A., Srinivasan, N., Ramasamy, K. and Selvamurugan, N., 2010. Biocomposites containing natural polymers and hydroxyapatite for bone tissue engineering. International Journal of Biological Macromolecules, 47(1), pp.1-4.

6. An, J., Teoh, J., Suntornnond, R. and Chua, C., 2015. Design and 3D Printing of Scaffolds and Tissues. Engineering, 1(2), pp.261-268.

7. Malikmammadov, E., Tanir, T., Kiziltay, A., Hasirci, V. and Hasirci, N., 2017. PCL and PCL-based materials in biomedical applications. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 29(7-9), pp.863-893.

8. S. R. Norrby, C. E. Nord, and R. Finch, "Lack of development of new antimicrobial drugs: A potential serious threat to public health," Lancet Infectious Diseases. 2005.



Guillermo Federico Umbricht ^(1,2)*, Diana Rubio⁽¹⁾, Domingo Alberto Tarzia^(3,4)

⁽¹⁾Centro de Matemática Aplicada, Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, 25 de Mayo y Francia, B1650 San Martin, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Instituto de Ciencias e Instituto del Desarrollo Humano, Universidad Nacional de General Sarmiento, Juan María Gutiérrez 1150, B1613 Los Polvorines, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290, C1425FQB Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

⁽⁴⁾ Departamento de Matemática, Facultad de Ciencias Empresariales, Universidad Austral, Paraguay 1950, S2000FZF Rosario, Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): guilleungs@yahoo.com.ar

1. RESUMEN

Los procesos unidimensionales de transporte de energía térmica son analizados desde hace mucho tiempo. Sin embargo, nuevas aplicaciones y casos particulares los hacen mantener vigentes. Un caso de gran interés en Ingeniería es la transferencia de calor en materiales compuestos, en particular, en materiales multicapa, en los que se puede considerar el transporte de calor de manera unidimensional.

Los problemas de transferencia de calor en materiales multicapa o con interfaz sólido-sólido tienen múltiples y diferentes aplicaciones en la Ciencia y la Ingeniería [5, 6, 7, 16, 21, 22] que pueden encontrarse en distintas industrias como, por ejemplo, la metalúrgica [8], la tecnológica y electrónica [2], la automotriz [3], la aeroespacial y la aviación [10], la farmacéutica y cosmética [1].

El avance de la tecnología requiere nuevos materiales compuestos con determinadas propiedades térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y/o acústicas que han dado lugar al análisis de diferentes combinaciones de materiales para cuerpos bicapa. Entre los más frecuentemente considerados, se tienen las siguientes duplas: Al-Cu [19], Al-Si [15], Cu-Cu [18, 19], Cu-Si [18], Cu-Al [17], Si-Ge [14], Pn-Sn [10], Pb-Al [8], Sn-Pb [11], Zn-Zn [9].

Si bien el abordaje de los problemas de transferencia de calor en materiales multicapa y en particular bicapa parece exhaustivo, el tratamiento que se les da es mayormente experimental. El estudio de carácter analítico de este tipo de fenómenos físicos es escueto y carece de generalidad. Trabajos recientes han tratado analíticamente problemas particulares de transferencia de calor en materiales con interfaz asociados a la determinación de parámetros en problemas estacionarios [12, 13].

Las técnicas de determinación de propiedades efectivas de un cuerpo compuesto, y en particular multicapa, permanecen vigentes [4]. Estas técnicas consisten en encontrar los valores de los parámetros de un material homogéneo para que el proceso de interés resulte equivalente al de un dado material compuesto [4,20].

En el presente trabajo se propone determinar de manera analítica la conductividad térmica efectiva de un material multicapa sometido a un determinado proceso térmico, de modo que la temperatura en el borde derecho del cuerpo homogéneo coincida con la que se obtiene para el material estudiado. Con este fin, se estudia la transferencia de calor estacionaria en un cuerpo compuesto por una cantidad "n" de segmentos consecutivos de materiales diferentes (isótropos y homogéneos); para los cuales se imponen condiciones de continuidad en cada interfaz de tipo



2. REFERENCIAS

1. Andrisano, V., Cavrini, V., Summer, P. and Passuti, S., Determination of impurities in oxidation hair dyes as raw materials by liquid chromatography (HPLC). International Journal of Cosmetic Science, 1995. 17 (2): p. 165-60.

2. Cahill, D.G., Ford, W.K., Goodson, K.E., Mahan, G.D., Majumdar, A., Maris, H.J., Merlin, R. and Phiipot, S.R., Nanoscale thermal transport. Journal of Applied Physics, 2003. 93(2): p. 793-818.

3. Clausing, A.M. and Chao, B.T., Thermal contact resistance in a vacuum environment. Journal of Heat Transfer, 1965. 87(2): p. 243-250.

4. Hölder, J., Niedermeyer, J. Redenbach, C. Ecke, N. Schlarb, A., Andrä, H. and Klein, P., The effective thermal conductivity of double-reinforced composites. Heat and Mass Transfer, 2020. 56(10): p. 2847-2857.

5. Hristov, J., Thermal impedance at the interface of contacting bodies: 1-D examples solved by semi-derivatives. Thermal Science, 2012. 16(2): p. 623-627.

6. Kim, K., Mun, S., Jang, M., Sok, J. and Park, K., Thermoelectric properties of Ni/Ge-multilayer-laminated silicon. Applied Physics A, 2021. 127(1): p. 1-7.

7. Krotov, O., Gromyko, P., Gravit, M., Belyaeva, S., Sultanov, S., Thermal conductivity of geopolymer concrete with different types of aggregate. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2021. 1030(1): p. 12-18.

8. Ma, H.Y., Zhu, P.X., Zhou, S.G., Xu, J., Huang, W.F., Yang, H.M. and Chen, M.J., Preliminary research on Pb-Sn-Al laminated composite electrode materials applied to zinc electrodeposition. Advanced Materials Research, 2010. 150(1): p. 303-308.

9. Ramesh, G. and Prabhu, K.N., Heat transfer at the casting/chill interface during solidification of commercially pure Zn and Zn base alloy (Za8). International Journal of Cast Metals Research, 2012. 25(3): p. 160-164.

10. Shervedani, R.K., Isfahani, A.Z., Khodavisy, R. and Hatefi-Mehrjardi, A., Electrochemical investigation of the anodic corrosion of Pb-Ca-Sn-Li grid alloy in H2SO4 solution. Journal of Power Sources, 2007. 164(2): p. 890-895.

11. Silva, J.N., Moutinho, D.J., Moreira, A.L., Ferreira, I.L. and Rocha, O.L., Determination of heat transfer coefficients at metalmold interface during horizontal unsteady-state directional solidification of Sn-Pb alloys. Materials Chemistry and Physics, 2011. 130(1-2): p. 179-185.

12. Umbricht, G.F., Rubio, D. and Tarzia, D.A., Estimation technique for a contact point between two materials in a stationary heat transfer problem. Mathematical Modelling of Engineering Problems, 2020. 7(4): p. 607-613.

13. Umbricht, G.F., Rubio, D. and Tarzia, D.A., Estimation of a thermal conductivity in a stationary heat transfer problem with a solid-solid interface. International Journal of Heat and Technology, 2021. 39(2): p. 337-344.

14. Volz, S., Saulnier, J., Cheng, G. and Beauchamp, P., Computation of thermal conductivity of Si/Ge superlattices by molecular dynamics techniques. Microelectronics Journal, 2000. 31(9-10): p. 815-819.

15. Ward, D.K., Curtin, W.A. and Qi, Y., Aluminum-silicon interfaces and nanocomposites: a molecular dynamics study. Composites Science and Technology, 2006. 66(9): p. 1151-1161.

16. Yang, P. and Liao, N.B., Surface sliding simulation in micro-gear train for adhesion problem and tribology design by using molecular dynamics model. Computational Materials Science, 2007. 38(4): p. 678-684.

17. Yang, P., Liao, N.B., Li, C. and Shang, S.H., Multi-scale modeling and numerical analysis of thermal behavior of Cu-Al interface structure in micro/nano manufacturing. International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation, 2009. 10(4): p. 483-491.

18. Yu, J., Yee, A.L. and Schwall, R.E., Thermal conductance of Cu/Cu and Cu/Si interfaces from 85 K to 300 K. Cryogenics, 1992. 32(7): p. 610-615.

19. Zhang, L., Yang, P., Chen, M. and Liao, N., Numerical investigation on thermal properties at Cu-Al interface in micro/nano manufacturing. Applied Surface Science, 2012. 258(8): p. 3975-3979.

20. Zhang, X., Gu, H. and Fujii, M., Effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids containing spherical and cylindrical nanoparticles. Experimental Thermal and Fluid Science, 2007. 31(1): p. 593-599.

21. Zhou, L., Parhizi, M., Jain, A., Analytical solution for temperature distribution in a multilayer body with spatially varying convective heat transfer boundary conditions on both ends. Journal of Heat Transfer, 2021. 143(3), 034501.

22. Zhou, L., Parhizi, M., Jain, A., Temperature distribution in a multi-layer cylinder with circumferentially-varying convective heat transfer boundary conditions. International Journal of Thermal Sciences, 2021. 160(3), 106679.



Augusto Bonelli Toro ^{(1)*}, Daniel Arcone⁽¹⁾, Nicolás Daverio⁽¹⁾, Juan Barbona⁽¹⁾, Martín Gómez ^(2,3), Alfredo Hazarabedian^(1,4)

⁽¹⁾ División de Materiales Avanzados, Gerencia de Materiales, Gerencia de Área de Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, Argentina
 ⁽²⁾ Grupo de Ondas Elásticas, GDTyPE, CNEA, Av. Gral. Paz 1499 (1655), San Martín, Buenos Aires, Argentina.
 ⁽³⁾ GEA, FRD, UTN, San Martín 1171 (2804), Campana, Argentina
 ⁽³⁾ IT Sabato, Av. Gral. Paz 1499 (1655), San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: augustobonellitoro@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

El cambio climático es uno de los desafíos ambientales que afectan a la sociedad en la actualidad. Uno de los principales problemas es la emisión de gases de efecto invernadero producido por la quema de combustibles fósiles. El hidrógeno resulta una alternativa por ser un vector de energía, libre de emisiones de Co₂, crecientemente utilizado por diversos países como una de las maneras de llevar adelante la transición energética. Los recipientes de presión de polímero reforzado de fibra de carbono (CFRP, por sus siglas en inglés) resultan una opción viable para la contención de este gas de difícil almacenamiento. El CFRP es utilizado mayoritariamente para esta aplicación debido a su alta rigidez y alta resistencia específica, permitiendo elaborar estructuras livianas y resistentes. Al ser tanques cilíndricos, la técnica utilizada para su elaboración es el filament winding que permite elaborar geometrías de revolución. Es importante asegurar el estado estructural y la estanqueidad de los recipientes ya que contienen hidrógeno a alta presión.

El método de ensayos no destructivos de emisión acústica (EA) sensa las ondas elásticas propagadas por el material mediante sensores piezoeléctricos durante la solicitación mecánica debido a la rotura de matriz, de fibra, despegado entre la fibra y la matriz, delaminación o algún otro modo de falla que pueda presentar un material compuesto de matriz polimérica. La ventaja del método de EA radica en la posibilidad de medir en tiempo real el estado del componente con muy alta sensibilidad, permitiendo identificar posibles fallas. La EA ha sido utilizada en numerosos trabajos para anticipar la falla de componentes a partir de un incremento en la energía liberada a causa de las fallas producidas en el interior del material [1, 2].

En este trabajo se presenta el estudio de la rotura de primera lámina de anillos de CFRP a partir de un ensayo de disco partido según la norma ASTM 2290 (Figura 1a) [3]. Este tipo de ensayos se utiliza para cuantificar la resistencia circunferencial aparente de los anillos, permitiendo conocer de manera estimada cuál es la máxima presión a la que puede someterse un recipiente de este material. Además, el ensayo fue instrumentado con un equipo de EA buscando determinar a qué nivel de carga comienza la rotura de primera lámina y contrastado con una simulación utilizando métodos numéricos (Figura 1b).



Figura 1. (a) Disposición del ensayo de disco partido y (b) Gráfico de la tensión circunferencial (traza roja) y cuentas acumuladas de EA (trazo negro) vs. tiempo obtenido del ensayo de disco partido. En gris se muestra el ámbito estimado para la rotura de primera lámina por métodos numéricos.

2. REFERENCIAS

1. Nesvijski E., Sarkis P. Acoustic Emission and Failure Prediction of Composites. International Symposium on NDT Contribution to the Infrastructure Safety Systems, 1999.

2. Barile, C., Casavola, C., & Pappalettera, G.Application of different acoustic emission descriptors in damage assessment of fiber reinforced plastics : A comprehensive review. Engineering Fracture Mechanics, 2020. https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2020.107083

3. ASTM 2290-12. Standard Test Method for Apparent Hoop Tensile Strength of Plastic or Reinforced Plastic Pipe.



L. Y. Gutiérrez-Rodríguez⁽¹⁾, F. A. Jiménez-Espinosa⁽¹⁾; A. D. Pertuz-Comas^{(2)*}; O. A. González-Estrada⁽¹⁾; J. G. Díaz-Rodríguez⁽¹⁾

⁽¹⁾ Grupo de Investigación en Energía y Medio Ambiente (GIEMA), Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

⁽²⁾ Grupo de Investigación en Corrosión (GIC), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

* apertuzc@uis.edu.co

1. RESUMEN

La fabricación aditiva de fusión de haz de electrones o EMB, es una técnica usada para fabricar piezas fundiendo polvo metálico capa por capa con un haz de electrones en condiciones de alto vacío, generando así una impresión en 3D que permite obtener configuraciones complejas muy difíciles de obtener con métodos convencionales de fabricación. En esta investigación se estudia la caracterización a la fatiga a bajos ciclos para muestras de aleación Ti-6Al-4V obtenida por EBM y su extensión a la fatiga de altos ciclos. Se utilizan probetas cilíndricas mecanizadas bajo la norma ASTM E8, luego estas fueron sometidas a ensayos de tracción, en una maquina universal MTS Bionix®. Los resultados permitieron establecer las condiciones estáticas: esfuerzo de fluencia de 1023 MPa, y un esfuerzo máximo de 1143 MPa, a su vez una deformación unitaria máxima del 13%. Los ensayos de fatiga fueron realizados a aproximadamente una relación de inversión de carga R=-1 bajo desplazamiento controlado. El rango de ciclos a la ruptura se llevó hasta 13335 ciclos. Estos resultados se graficaron bajo la curva deformación unitaria vs número de ciclos a la falla (E-Nf) usando dos versiones de la regla de Coffin-Manson. Estas dos reglas son reglas para aleaciones de Ti y Al y una de estas es exclusiva para aleaciones Ti-6Al-4V impresas por manufactura aditiva. Finalmente, datos de fatiga a altos ciclos, para la misma aleación y fabricada bajo el mismo proceso, se juntan con datos de esta investigación para ajustarlos a una regla tipo modelo de Manson-Coffin-Basquin, la cual arrojó como resultado et= 0.0364N -0.148. Una aleación de uso común en EBM AM es Ti-6Al-4V [2],[3]. El Ti ha sido calificado como un material liviano a pesar de tener una densidad relativa de 4.45, que es aproximadamente el 167% de Al. Esta densidad relativamente baja junto con su alta tensión de ruptura le da una excelente relación resistencia /densidad [1],[2]. Originalmente se desarrolló pensando en la industria aeroespacial en los años 50 [2].

Además, es uno de los metales con la mejor biocompatibilidad, por lo tanto, se usa en muchas aplicaciones en bioingeniería, como prótesis o implantes dentales, además de la industria naval, aeroespacial y automotriz. Dichas aplicaciones implican tensiones fluctuantes. Por lo tanto, el material fabricado con EBM debe caracterizarse, para que pueda soportar este tipo de cargas.

Cuando un componente estructural se somete a una carga repetitiva por encima del límite elástico, pero por debajo del límite máximo, el método de diseño recomendado es la vida útil de deformación (\mathcal{E} –N) o fatiga de bajo ciclos, con valores de hasta alrededor 10000 ciclos. De los lazos de histéresis, se obtiene la amplitud de tensión máxima y mínima para cada uno de los ciclos hasta que se produce la falla del material. La regla de Coffin-Manson [4], mostrada en la ecuación (1), es el método aceptado que describe la relación entre la amplitud de deformación y la vida de inicio de fatiga.

$$\frac{\Delta\varepsilon}{2} = \frac{\Delta\varepsilon_e}{2} + \frac{\Delta\varepsilon_p}{2} = \sigma'_f \left(2N_f\right)^b + \varepsilon'_f \left(2N_f\right)^c \tag{1}$$

En donde \mathcal{E} es la deformación unitaria, σ es la tensión, Nf es el número de ciclos de falla, σ 'f es la tensión de falla real calculada con el área instantánea, los subíndices p y e se refieren a plástico y elástico respectivamente, b y c son constantes dependientes del material. Al graficar \mathcal{E} e y \mathcal{E} p contra N en una escala bilogarítmica se obtienen dos líneas rectas cuya relevancia se aprecia en la zona de bajos y altos ciclos respectivamente.

Para esta investigación, se usó polvo comercial de Ti-6Al-4V suministrado por ARCAM AB (GE Aditive Technologies), obtenido por atomización de gas, y con una distribución de tamaño entre 45 y 100 μ m. El polvo metálico es de forma predominantemente esférica ya que como Liu y Shin [3] afirman que una esfera de polvo no fundido es la forma que minimiza los factores de concentración de tensiones en comparación con las partículas aciculares, las cuales son más frecuentes en los procesos de fundición convencionales. La Tabla 1 presenta la composición química de la aleación tal y como es dada por el fabricante.

Elemento	Ti	Al	v	С	Fe	0	N	н	Y
ASTM	Delener	5 50 6 75	2 50 4 50	Max.	Max.	Max.	Max.	Max.	Max.
F2924	Balance	5.50-0.75	5.50-4.50	0.08	0.30	0.20	0.05	0.015	0.005
% en peso	Balance	6.48	3.96	0.01	0.15	0.14	0.01	0.004	< 0.001

Tabla 1.	Composición	química del	Ti-6Al-4V	en peso a	dada por el	l fabricante
----------	-------------	-------------	-----------	-----------	-------------	--------------

2. REFERENCIAS

1. H. K. Rafi, N. V. Karthik, H. Gong, T. L. Starr, and B. E. Stucker, "Microstructures and Mechanical Properties of Ti6Al4V Parts Fabricated by Selective Laser Melting and Electron Beam Melting," J. Mater. Eng. Perform., vol. 22, no. 12, pp. 3872–3883, Dec. 2013, doi:10.1007/s11665-013-0658-0.

2. S. Liu and Y. C. Shin, "Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review," Mater. Des., vol. 164, p. 107552, 2019, doi:10.1016/j.matdes.2018.107552.

3. S. Beretta and S. Romano, "A comparison of fatigue strength sensitivity to defects for materials manufactured by AM or traditional processes," Int. J. Fatigue, vol. 94, pp. 178–191, 2017, doi:10.1016/j.ijfatigue.2016.06.020.

4. J. T. P. Castro and M. A. Meggiolaro, Fatigue Design Techniques, 3rd ed. USA: CreateSpace, 2016.



MAR DEL PLATA Del 2 al 6 de mayo de 2022

Carolina García Díaz ^{(1)*}, Elena Brandaleze ⁽¹⁾, Edgardo Benavidez ⁽¹⁾, José Luis García ⁽²⁾

⁽¹⁾ Dpto. Metalurgia & Centro DEYTEMA (UTN-FRSN), CIT-San Nicolás (CONICET-UTN), Colón 332, B2900LWH, San Nicolás, Argentina.

⁽²⁾ AB Sandvik Coromant R&D, Lerkrogsvägen 19, SE-126 80 Stockholm, Sweden.

*Autor de contacto: cgarciadiaz@frsn.utn.edu.ar

1. RESUMEN

Las aleaciones de matriz metálica base Fe se utilizan ampliamente en la ingeniería de superficies para proporcionar resistencia al desgaste de componentes cuyas superficies están sujetas a condiciones tribológicas severas. Estas aleaciones suelen contener cierta cantidad de elementos aleantes como B, Si, Cr, Ni, Mn y C que le aportan un equilibrio único de propiedades mecánicas. El B y el Si son añadidos para formar con el hierro un eutéctico de bajo punto de fusión (950-1080°C), proporcionando la capacidad autofundente del material [1]. Las aleaciones autofundentes son aquellas utilizadas en proyección térmica que no requieren la adición de un fundente para mojar el sustrato y coalescer cuando se calientan [2]. La dureza y la resistencia al desgaste de los revestimientos autofundentes se consiguen mediante la formación de fases duras como los boruros de níquel y cromo o los carburos de cromo [1]. El refuerzo de la matriz metálica con partículas duras como carburos metálicos (WC, Cr₃C₂, TiC, SiC, VC) o cementados (WC-Co, WC-Ni, WC-Co-Ni), le confieren al material un aumento notable de la dureza y una mejora en el comportamiento al desgaste [3,6]. Cuando existe presencia de estas partículas duras en las aleaciones autofundentes, el material se puede clasificar como "compuesto de matriz metálica reforzada con partículas" (CMMRP). La técnicas usualmente utilizadas para depositar y consolidar los CMMRP son la proyección térmica o rociado térmico y el recargue o soldadura. Una técnica alternativa de bajo costo es mediante deposición a baja temperatura sobre un sustrato y posterior sinterización rápida para lograr la consolidación de la capa. Para ello, es necesario trabajar con CMMRP de baja temperatura de solidus para afectar térmicamente al sustrato metálico (en general acero) en el menor grado posible.

En el presente trabajo, se diseñaron dos CMMRP (A y B) de bajo punto de fusión mediante modelado termodinámico con el software FactSage, teniendo en cuenta materias primas disponibles en la región (Sudamérica). Ambos compuestos están constituidos por un 65% en peso de matriz metálica base hierro y un 35% en peso de fase reforzante. El refuerzo del compuesto A es un carburo cementado (WC-10Co), mientras que el refuerzo del compuesto B es un carburo metálico (NbC). Las modelizaciones se realizaron en atmosfera oxidante y se compararon con las obtenidas en atmosfera protectora, para evaluar diferencias en las temperaturas de solidus. Las materias primas de cada CMMRP fueron mezcladas y molidas en un molino de bolas convencional con el propósito de homogeneizar los tamaños de partícula y obtener mezclas mecánicas.

El objetivo de la molienda es producir partículas con un rango de tamaño estrecho y pequeño que contribuya a aumentar la cinética de densificación durante la sinterización en fase líquida, necesario en el proceso de dispersión y sinterización rápida.

Se realizaron ensayos de ATD/TG en atmósfera oxidante hasta 1200°C, HSM (microscopía en

temperatura) en atmósfera oxidante hasta 1300°C y DRX para cada aleación. Los resultados de los ensayos de ATD/TG (Figura 1 a y b) muestran en ambos compuestos un aumento significativo de masa debido a la oxidación de los elementos que los constituyen. La información obtenida se correlaciona con los resultados del ensayo de HSM, donde se puede observar en el rango de 500–900°C un aumento abrupto del volumen de las muestras debido a los gases liberados producto de la oxidación acentuada. Del análisis de DRX (Figura 1 c y d) de los

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

compuestos luego del ensayo de ATD/TG y las modelizaciones en atmósfera oxidante, se constata la formación de óxidos y la degradación del refuerzo de carburos en ambos materiales. Los resultados proporcionan información útil para la elección de los parámetros de deposición más adecuados. El presente trabajo se enmarca dentro del proyecto de doctorado "Compuestos de matriz metálica reforzada con carburos cementados para aplicaciones en herramientas agroindustriales".



Figura 1. (a) y (b) ATD/TG de los compuestos A y B. (c) y (d) DRX de los compuestos A y B.

2. REFERENCIAS

1. O.P. Umanskyi, M.V. Pareiko, M.S. Storozhenko, et al. Wetting and interfacial behavior of Fe-based self-fluxing alloy-refractory compound systems. J. Superhard Mater. 39 (2017) p. 99-105.

2. self-fluxing alloy. (n.d.) McGraw-Hill Dictionary of Scientific & Technical Terms, 6E. (2003). Retrieved November 29 2021 from https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/self-fluxing+alloy

3. P. Niranatlumpong, H. Koiprasert. Phase transformation of NiCrBSi–WC and NiBSi–WC arc sprayed coatings. Surf. Coat. Technol., 206 (2011) p.440-445.

4. B. Yin, G. Liu, H. Zhou, J. Chen, F. Yan. Sliding wear behavior of HVOF-sprayed Cr3C2–NiCr/CeO2 composite coatings at elevated temperature up to 8000C. Tribol. Lett., 37 (2010) p.463–475.

5. Z. Zhang, Z. Wang, B Liang. Microstructure and dry-sliding wear behavior of thermal sprayed and fused Ni-based coatings with the addition of La2O3. Tribol. Lett., 37, (2010) p.141-148.

6. C. Guo, J. Chen, J. Zhou, J. Zhao, L. Wang. Effects of WC-Ni content on microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-based alloys coating. Surf. Coat. Technol., 206 (2012) p.2064–2071.



DESARROLLO DE UN SISTEMA RESPIRÓMETRO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA BIODEGRADABILIDAD DE NANOCOMPUESTOS DE ALMIDÓN-NPTIO₂

Carolina Iacovone⁽¹⁾, Federico Yulita⁽¹⁾, Silvia Goyanes⁽¹⁾, Lucía Famá⁽¹⁾, Lucas Guz^{(2)*}

⁽¹⁾Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos (LP&MC), Instituto de Física de Buenos Aires (IFIBA-CONICET), Dep. de Física, Universidad de Buenos Aires, CONICET, Intendente Güiraldes 2160, C1428EGA Buenos Aires, Argentina. ⁽²⁾Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA), CONICET-UNSAM, Francia 34, 1650 Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): lguz@unsam.edu.ar

1. RESUMEN

Los plásticos son una de las principales fuentes de desechos sólidos de las grandes ciudades del mundo y generan importantes daños medioambientales ya que tardan miles de años en biodegradarse [1]. Una alternativa para mitigar esta problemática es el uso de plásticos compostables, que en las condiciones ambientales adecuadas, pueden degradarse en 1 a 6 meses. Actualmente, en Argentina se comercializan estos productos resultando necesario un método estandarizado que evalúe su biodegradabilidad. En condiciones ambientales adecuadas, el proceso de biodegradación de un polímero se realiza en dos etapas fundamentales: primero, una fragmentación, debido principalmente a reacciones de hidrólisis, y luego, los microorganismos convierten el carbono junto con el oxígeno del aire en dióxido de carbono (CO₂), agua y biomasa [2]. Una manera de evaluar si un material es biodegradable, se basa en cuantificar la cantidad de CO_2 emitido. De acuerdo a la norma ISO 17088, una de las condiciones que debe cumplir un plástico para considerarse biodegradable en condiciones de compostaje industrial es alcanzar el 90% de su degradación en un plazo no mayor a 6 meses [3].

En este trabajo se muestra el desarrollo de un equipo para evaluar la biodegradabilidad de plásticos bajo la norma ISO 14855-1 [4] y su empleo para la determinación de la degradación en condiciones de compostaje industrial de nanocompuestos de almidón de mandioca (60%), glicerol (20%) y agua destilada (20%), con y sin nanopartículas de dióxido de titanio (1% p/p) (TPS/NP-TiO₂ y TPS, respectivamente) por extrusión y termoprensado [5]. Para la determinación de la biodegradabilidad, se construyó un sistema respirométrico de medición directa (DMR) para determinar la evolución del CO, de materiales en condiciones de compostaje bajo la norma ISO 14855-1. El sistema consistió en 4 series paralelas. En cada serie (Figura 1A), el aire proveniente del aireador circula hasta un frasco con cal sodada para capturar CO₂ presente en el aire, luego atraviesa un frasco con agua destilada para humidificarse e ingresa al reactor donde se realiza el proceso de biodegradación. El reactor, que posee compost vegetal, es el único componente que modifica su contenido según la serie. En un caso, no contiene muestra (blanco), en otro se coloca un material de referencia y en los dos restantes, el material a evaluar. Finalmente, el aire conteniendo Co₂ circula hacia la trampa de agua que atrapa su humedad e ingresa a un sensor NDIR. Luego, el porcentaje de biodegradabilidad se puede determinar siguiendo Eq. (1) y Ref. [2], donde %M es el porcentaje de mineralización, gCO₂ es la cantidad en gramos de CO₂ de la muestra, gCO₂ blanco es la cantidad de gramos de CO₂ del blanco, y gCO₂ teórico es la cantidad de CO₂ esperable.

$$\%M = \frac{gCO_2 - gCO_2 \,_{blanco}}{gCO_2 \,_{blanco}} \times 100 \quad (1)$$



La biodegradabilidad de los materiales muestra la misma tendencia creciente en el tiempo en ambos casos (Fig. 2B). Sin embargo, el nanocompuesto mostró un incremento significativo en la velocidad de degradación respecto de TPS, sugiriendo que las NP-TiO₂ podrían actuar como aceleradores de la biodegradabilidad de un material [6]. Este mismo comportamiento puede observarse en el seguimiento fotográfico de las películas en el día 0 (antes de colocar en el compost) y en el día 6 de ensayo (Fig. 3C). En esta última instancia, ambos materiales casi desaparecieron por completo, quedando pequeños fragmentos.

Sin embargo, el porcentaje de biodegradación mostrado en Fig. 2B revela una degradación de \sim 30% para TPS y \sim 50% para TPS/NP-TiO₂. Esto se debe a que en una primera etapa, cuando el material se biodegrada se fragmenta, formando microplásticos que contienen aún mucho carbono para degradar [7]. Esto muestra la importancia de determinar la biodegradabilidad de materiales mediante un sistema respirométrico, ya que con análisis macroscópicos se podría subestimar el tiempo de biodegradación.



Figur 1. A: Esquema del sistema DMR. B: Porcentaje de mineralización en función del tiempo para los films desarrollados. C: Imagen de la degradación de las películas a tiempo inicial (Día 0) y luego de 6 días de ensayo (Día 6).

2. REFERENCIAS

1. Chamas, A., Degradation rates of plastics in the environment. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020. 8(9): p. 3494-3511.

2. Castro Aguirre, E. (2013). Ph. D. Thesis.

3. ISO 17088:2021(en) Plastics — Organic recycling — Specifications for compostable plastics

4. ISO 14855-1:2012 Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions — Method by analysis of evolved carbon dioxide — Part 1: General method

5. Ochoa-Yepes, O., Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. Carbohydrate polymers, 2019. 208: p. 221-231.

6. del Campo, A., Accelerated disintegration of compostable Ecovio polymer by using ZnO particles as filler. Polymer Degradation and Stability, 2021. 185: 109501.

7. Agarwal, S., Biodegradable Polymers: Present Opportunities and Challenges in Providing a Microplastic-Free Environment. Macromolecular Chemistry and Physics, 2020. 221(6): 2000017.



MAR DEL PLATA

EFECTO DEL AGREGADO DE NP-TIO2 EN LAS PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS DE ALMIDÓN DE MANDIOCA ELABORADOS POR EXTRUSIÓN

Federico Yulita^(1,2), Carolina Iacovone^(1,2), Daniel Peña^(1,2), Daniel Cerini^(1,2), Lía Pietrasanta^(2,3), Lucas Guz⁽³⁾, Lucía Famá^{(1,2)*}

⁽¹⁾ Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos (LP&MC), Instituto de Física de Buenos Aires (IFIBA-CONICET), Dep. de Física, Universidad de Buenos Aires, CONICET, Intendente Güiraldes 2160, C1428EGA Buenos Aires, Argentina.
⁽²⁾ Centro de Microscopía Atómica (CMA), Universidad de Buenos Aires, CONICET, Intendente Güiraldes 2160, C1428EGA Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA), CONICET-UNSAM, 1650 Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): lfama@df.uba.ar

1. RESUMEN

El desarrollo de nanocompuestos activos mediante una técnica escalable como la extrusión, resulta una alternativa para el reemplazo de parte de los plásticos derivados del petróleo, que actualmente se emplean en diferentes tipos de envases, y que generan grandes inconvenientes ambientales y consecuencias socioeconómicas nefastas debido a su lenta degradación. El uso de materiales a base de almidón de mandioca (recurso natural y renovable) con concentraciones de nanopartículas de dióxido de titanio (NP-TiO₂), generalmente reconocido como seguro (GRAS) por la FAO, permitirá otorgarle características de biodegradabilidad y resistencia mecánica al producto final [1].

El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto de la incorporación de NP-TiO₂ en las propiedades fisicoquímicas de películas termoplásticas de almidón de mandioca elaboradas por extrusión seguido de termo-compresión. Para ello, se prepararon las siguientes mezclas: para el material matriz, se incorporó a almidón de mandioca (60% p/p), glicerol (20% p/p) y agua destilada (20% p/p) previamente homogeneizadas; en el caso del nanocompuesto, las NP-TiO₂ (1% p/p de almidón) se dispersaron en el almidón en una primera etapa y, luego se incorporó el glicerol con el agua. Los sistemas, denominados TPS y TPS/NP-TiO₂, fueron mezclados manualmente previo a su uso. La extrusión se llevó a cabo empleando un perfil de temperatura 60-140 °C y velocidades de tornillo de 120 rpm, acorde con la Ref. [2]. El proceso de compresión se realizó mediante una prensa calefaccionada según Ref. [3]. Se evaluó la humedad, permeabilidad al vapor de agua, las propiedades de tensión uniaxial y la morfología de los materiales desarrollados.

Como puede observarse en la imagen SEM de la superficie de fractura criogénica de las películas (Figura 1), la matriz (TPS) presenta una superficie lisa, sin granos rotos ni agujeros o poros, indicando que el uso de los parámetros de extrusión empleados condujo a un completo procesamiento de los granos de almidón. Las muestras de TPS/NP-TiO₂ exhibieron partículas de tamaño nanométrico homogéneamente distribuidas en una superficie también lisa y sin huecos.

La Tabla 1 muestra los resultados del contenido de humedad y de permeabilidad al vapor de agua de las películas. Se puede observar que el agregado de nanopartículas de dióxido de titanio no condujo a cambios significativos en ambas propiedades. En el caso de WVP, se puede notar una leve tendencia a un menor valor en TPS-NP-TiO₂.



Figura 1. Micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica de las películas desarrolladas.

Por otro lado, la incorporación de NP-TiO₂, condujo a aumentos de alrededor de 20% tanto en el módulo de Young (E') como en la deformación a rotura (ε_r), sin presencia de diferencias significativas en la tensión de rotura (σ r) respecto de TPS. Este comportamiento se debió a la homogénea distribución de las NP en la matriz y, posiblemente, a la presencia de una muy buena adhesión entre ambas [4]. Los resultados son prometedores ya que indican que las nanopartículas pueden actuar como refuerzo de la matriz de almidón, aún en tan bajos porcentajes.

	TPS	TPS/NP-TiO2		
H (%)	$21,0 \pm 0,1^{a}$	$20,9 \pm 0,4^{a}$		
WVP (g/msPa)	$1,3\pm0,3^{\mathrm{b}}$	$0,9 \pm 0,2^{b}$		
E' (MPa)	$0,40 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,01$		
σ _r (MPa)	$2,7 \pm 0,1^{c}$	$2,5 \pm 0,1^{c}$		
Er(%)	65 ± 4	78 ± 3		

^{*a.b.c*} Los valores con la misma letra no presentan diferencias significativas (P < 0,05).

2. REFERENCIAS

1. Arezoo, E., Mohammadreza, E., Maryam, M., and Abdorreza, M. N., The synergistic effects of cinnamon essential oil and nano TiO2 on antimicrobial and functional properties of sago starch films. International Journal of Biological Macromolecules, 2020. 157: p. 743–751.

2. Ochoa-Yepes, O., Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. Carbohydrate Polymers, 2019. 208: p. 221-231.

3. Ceballos, R. L., von Bilderling, C., Guz, L., Bernal, C., and Famá, L., Effect of greenly synthetized silver nanoparticles on the properties of active starch films obtained by extrusion and compression molding. Carbohydrate Polymers, 2021. 261: 117871.

4. Amin, M. R., Chowdhury, M. A., and Kowser, M. A., Characterization and performance analysis of composite bioplastics synthesized using titanium dioxide nanoparticles with corn starch. Heliyon, 2019. 5(8): e02009.

DESAROLLO DE ASPAS PARA MOLINOS EÓLICOS DE BAJA POTENCIA

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Catalina Miranda⁽¹⁾, Caren Rosales ^{(1)*}, Gastón M. Francucci⁽¹⁾, Leandro Ludueña

⁽¹⁾Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

* caren.rosales@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Como consecuencia de la crisis energética global y la problemática ambiental relacionada con ella, mundialmente se ha visto a la conversión de la energía eólica en eléctrica como una alternativa eficiente y amigable con el medio ambiente frente a la generación energética convencional.

Los molinos de eje horizontal son los más difundidos y los que han permitido obtener las mayores eficiencias de conversión [1]. Entre los componentes más importantes del molino están las aspas, álabes o palas, ya que cuando el aire las atraviesa, la máquina extrae y transforma parte de su energía cinética en forma de rotación a través de ellas [2]. De esta forma, la geometría de las palas determina la fracción de aprovechamiento de energía y tiene un impacto directo en el rendimiento de la turbina [3].

Las aspas de las turbinas eólicas están expuestas a condiciones ambientales hostiles y deben soportar calor, frío, radiación solar, erosión e incluso terremotos [3]. Por estos motivos, normalmente se fabrican de materiales compuestos de matriz termorrígida, que son livianos y tienen alta resistencia. La principal desventaja que tiene este grupo de materiales es que no son ni reciclables ni biodegradables, por lo que se desechan en basureros donde ocupan espacio y liberan sustancias tóxicas para el medio ambiente. Si bien en un principio el hecho de no usar combustible para producir energía eléctrica aparecía como una opción amigable para el medio ambiente, los materiales que actualmente se usan para lograrlo no lo son [1-3].

El objetivo de este trabajo es llevar a cabo el diseño aerodinámico optimizado en CAD de un aspa de molino eólico de eje horizontal de baja potencia (2kW) para ser fabricado con polímeros termoplásticos biodegradables (ácido poliláctico, PLA) por rotomoldeo.

Se realizó el diseño CAD de un aspa de molino eólico de baja potencia (2kW) para ser instalado en zonas rurales del Partido de General Pueyrredón. El diseño se realizó en base a las ecuaciones aerodinámicas del modelo combinado que contempla la teoría de momento de disco actuador y la teoría del elemento de pala [4]. Como parámetros de entrada del modelo se tuvo en cuenta las condiciones ambientales de la zona de instalación del molino y la potencia de salida deseada. La geometría del perfil aerodinámico seleccionado y optimizado para las condiciones de operación propuestas fue modificado de acuerdo a las características geométricas requeridas por la técnica de rotomoldeo. Las zonas de transición y raíz fueron también diseñadas según los requerimientos de esta técnica de procesamiento. El diseño CAD para la fabricación del aspa por rotomoldeo asegura la posibilidad de utilización de polímeros termoplásticos biodegradables o reciclables para la fabricación del aspa. Con el objetivo de automatizar el proceso de diseño, se desarrollaron códigos en MATLAB y los resultados se importaron en SolidWorks a través de la utilización de un macro programado en VBA. La Figura 1 muestra el diseño CAD final del aspa para su fabricación por la técnica de rotomoldeo de polímero termoplástico biodegradable y la Figura 2

muestra las dimensiones características del aspa. La Figura 3 muestra el prototipo de aspa fabricado por impresión 3D a escala real. Este prototipo de aspa fue utilizado como núcleo sobre el cual se llevó a cabo la laminación con pieles de material compuesto de resina epoxi y fibra de vidrio. El proceso de laminación se realizó con una novedosa técnica de infusión de resina por vacío que reúne las ventajas de las técnicas convencionales de infusión de resina por vacío en bolsa y "resin transfer molding (RTM)" [5]. La Figura 4 muestra el aspa en la mesa de laminación y el prototipo final de aspa laminada estructuralmente apta para cumplir funciones en servicio para la aplicación propuesta.



Figura 1. Diseño CAD completo del aspa



MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 3. Prototipo de aspa fabricado por impresión 3D a escala 1:1.



Figura 4. Prototipo de aspa: (a) en mesa de laminación; (b) aspa laminada.

2. REFERENCIAS

1. Thomas, L., Ramachandra, M. Materials Today: Proceedings, 2018, 5, 2635-2640.

- 2. Zhu, J., Cai, X., Gu, R. Energies, 2016, 9, 1-18.
- 3. Cherrington, R., et al. Energy Policy, 2012, 47, 13-21.
- 4. Schubel, P., Crossley, R. Wind Engineering, 2012, 36, 365-388.

5. Moran, J., Ludueña, L., Stocchi, A., Basso, A., Francucci, G., J. of Reinforced Plastics and Composites, 2021, 40, 23-24, 880-897



MAR DEL PLATA Del 2 al 6 de mayo de 2022

Caren Rosales^{(1)*}, Jessica de Angelis⁽¹⁾, Leandro Ludueña⁽¹⁾.

⁽¹⁾Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

* caren.rosales@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los compuestos reforzados con fibra de vidrio presentan una combinación de propiedades que ofrecen claras ventajas. Sin embargo, su producción aumentó drásticamente, y como consecuencia, la cantidad de materiales compuestos desechados. En los últimos años se llevaron a cabo diferentes investigaciones destinadas a resolver el problema la eliminación de residuos buscando obtener beneficios económicos y ambientales [1].

El reciclaje mecánico de Polipropileno (PP) se puede llevar a cabo mediante la molienda, seguido de extrusión y peletización. En este proceso de reciclado, cuanto mayor es la exposición a altas temperaturas y cizallamiento intensivo se pueden desencadenar efectos térmicos y termo-oxidativos negativos, provocando la degradación mecánica del polímero y las fibras [2].

El objetivo general de este trabajo es analizar el efecto de los ciclos de extrusión (simulando el reciclado) de un material compuesto de matriz polimérica termoplástica reforzada con fibras cortas de vidrio. Para ello, se analizó el efecto del reprocesamiento sobre el comportamiento reológico, propiedades térmicas, ruptura de fibras y propiedades mecánicas finales. A su vez, se estudió el efecto de la composición material virgen/reciclado sobre las propiedades finales del compuesto para desarrollar parámetros de calidad del producto en función de los ciclos de extrusión/reciclado y de la composición material virgen/reciclado.



Figura 1. Longitud promedio de fibras en número y peso, Ln y Lw, en función de los ciclos de extrusión.



avance de los ciclos de procesamiento se estableció una correlación de la longitud de fibras con las propiedades mecánicas en tracción uniaxial. Se concluyó que los principales efectos son el descenso del peso molecular (analizado por MFI) y la disminución de la longitud de fibra durante el reprocesamiento (analizado por microscopia óptica).

C

El comportamiento reológico exhibió que, a partir de un ciclo de extrusión, se observan cambios significativos en las condiciones de flujo, como por ejemplo, aumento de la fluidez, producto de los efectos de degradación del polímero que incluyen ruptura de cadena junto con la disminución del peso molecular y de la longitud de fibra.

Finalmente, a partir del diseño de parámetros de calidad se determinó que las formulaciones con un contenido de material reciclado por debajo del 25% podrían ser utilizadas en las mismas aplicaciones que el material virgen. A su vez, el comportamiento reológico se modificó en forma significativa con el agregado en la composición de un 25% de material reciclado lo cual implica cambios en los parámetros de procesamiento de la vía de moldeo del polímero.

2. REFERENCIAS

[1] Sabău E (2018) Recycling of Polymeric Composite Materials. In: Udroiu R (ed) Product Lifecycle Management Terminology and Applications. Intech open, pp 103–121.

[2] M. P. Ruiz, A. J. V. Pontes, and L. N. Ludueña, "Isolation of hydrodynamic parameters for the fibre length attrition in injectionmoulded short-fibre polymer composites," J. Reinf. Plast. Compos., vol. 40, no. 13–14, pp. 505–517, 2021, doi: 10.1177/0731684420983899.



CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE MATERIALES COMPUESTOS POR ULTRASONIDO

Diego A. Cowes^{(1, 2, 3)*}, J. Ignacio Mieza^(2, 3, 4), Martín P. Gómez^(1, 2, 5)

⁽¹⁾ Proyecto ICES, GDTyPE, CNEA, Argentina
 ⁽²⁾ Instituto Sabato, CNEA, Universidad Nacional de San Martín, Argentina
 ⁽³⁾ Ingeniería de Sonido, Universidad Nacional de Tres de Febrero, Argentina
 ⁽⁴⁾ División Hidrógeno en Materiales, CNEA, Argentina
 ⁽⁵⁾ Departamento Mecánica, FRD, Universidad Tecnológica Nacional, Campana, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): diegocowes@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

El polímero reforzado con fibra de carbono (CFRP) es ampliamente utilizado por su capacidad de reducir el peso de componentes sin disminuir sus propiedades mecánicas. Esto se debe a que a través de la selección de la secuencia de apilamiento de las distintas capas se puede maximizar la rigidez sólo en las direcciones de mayor solicitación mecánica optimizando las propiedades a menor masa. Como resultado se obtiene un material complejo y anisótropo, que, si bien mejora las propiedades específicas, resulta más difícil de caracterizar [1]. Para el proceso de diseño, simulación, fabricación, y mantenimiento de componentes fabricados con este material es imprescindible conocer las propiedades mecánicas del mismo, tanto de las capas individuales como de las capas apiladas; y los métodos tradicionales de caracterización mecánica resultan insuficientes debido a la gran cantidad de grados de libertad que presentan [2]. Las ondas mecánicas de ultrasonido pueden cumplir este objetivo ya que, además de aplicarse de forma no destructiva, tienen la ventaja de que pueden propagarse en cualquier dirección dentro del material. En este trabajo se implementó un dispositivo capaz de posicionar sensores de ultrasonido en direcciones arbitrarias en relación a la muestra y de forma automática, para realizar mediciones de velocidad ultrasónica por doble transmisión en inmersión [3]. Dado que la velocidad se relaciona con las propiedades mecánicas a través de la ecuación de Christoffel, la inversión de dicha ecuación permite obtener de manera unívoca, mas no trivial, el tensor de constantes elásticas del material medido. En el trabajo se presentan las consideraciones tomadas para la implementación de la técnica, y su aplicación en CFRP unidireccional y multidireccional y la posterior obtención del tensor de constantes elásticas. Ya que dichas constantes también dependen de la densidad del material, esta se caracterizó a través de picnometría de gases por su gran exactitud.



2. REFERENCIAS

1. Vyavahare, S. S., Pathare, Y. S., & Shelke, S. V. (2018). Finite element analysis of CFRP composite material machining: A Review.

2. Paterson, D. A., Ijomah, W., & Windmill, J. F. (2018). Elastic constant determination of unidirectional composite via ultrasonic bulk wave through transmission measurements: a review. Progress in Materials Science, 97, 1-37.

3. Rokhlin, S. I., & Wang, W. (1992). Double through-transmission bulk wave method for ultrasonic phase velocity measurement and determination of elastic constants of composite materials. The Journal of the Acoustical Society of America, 91(6), 3303-3312.



DETERMINACIÓN DEL CICLO DE CURA DE PREPREGS POLIURETÁNICOS DERIVADOS DE ACEITE DE SOJA

Franco Armanasco^{(1)(2)*}, Sebastián D'hers⁽²⁾, Leonel M. Chiacchiarelli⁽¹⁾⁽²⁾

⁽¹⁾Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN), Av. Las Heras 2214 (C.P.1126), CABA, Argentina. ⁽²⁾Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), Av. Eduardo Madero 399 (C.P.1106), CABA, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): farmanasco@itba.edu.ar

1. RESUMEN

Muchas piezas de materiales compuestos de gran escala con los mayores niveles de performance mecánico son procesadas por medio de técnicas de autodeposición de fibras de carbono preimpregnadas con matriz epoxi y una posterior cura en autoclave. Un material compuesto denominado "prepreg" está conformado por un refuerzo preimpregnado con matriz (resina) en estado "beta" o de bajos niveles de conversión [1,2].

Los poliuretanos permiten obtener una matriz con propiedades termomecánicas similares o superiores a los sistemas anteriormente mencionados con las ventajas de menor costo y mayor sustentabilidad a través del uso de precursores derivados de aceites vegetales, en particular aceite de soja [3]. La incorporación de valor al aceite de soja representa un aspecto clave para el desarrollo de aplicaciones de alto valor agregado en Argentina.

En este trabajo se estudió el desarrollo de prepregs con refuerzo de fibra de carbono y matriz poliuretánica combinando ensayos calorimétricos (DSC) y dinámico-mecánicos (DMA). Se analizó la evolución del módulo de almacenamiento, módulo de pérdida y la viscosidad compleja en función de la temperatura de cura, mediante análisis dinámico-mecánicos (DMA) para un estado beta de conversión de los prepregs fabricados (Figura 1). El estudio cinético en conjunto con el dinámico-mecánico permiten estimar un ciclo de presión/temperatura requerido para el procesamiento del prepreg. De esta manera se podrá determinar la tecnología adecuada además de establecer un control durante dicho proceso.



Figura 1. Análisis DMA en modo simplemente-empotrado para prepreg carbono/PU-soja.

2. REFERENCIAS

1. Campbell Jr, F. C. (2011). Manufacturing technology for aerospace structural materials. Elsevier.

 Ahn, K. J., & Seferis, J. C. (1993). Prepreg process analysis. Polymer composites, 14(4), 349-360.
 Mosiewicki, M. A., & Aranguren, M. I. (2013). A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors. European Polymer Journal, 49(6), 1243-1256.



ESTUDIO DE LA FABRICACIÓN DE UN COMPOSITE Ag-ZnO-SnO₂ MEDIANTE MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA Y PRENSADO EN CALIENTE PARA SU UTILIZACIÓN EN APLICACIONES DE CONTACTO ELÉCTRICO

Felipe González^{(1)*}, Diego Muranda⁽¹⁾, Ninette Sepúlveda⁽¹⁾, Augusto Figueroa⁽¹⁾, Claudio Aguilar⁽²⁾, Alexis Guzmán⁽¹⁾, Danny Guzmán⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Ingeniería en Metalurgia, Universidad de Atacama, Av. Copayapu 485, Copiapó, Chile.
 ⁽²⁾ Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. España 1680, Valparaíso, Chile.

*Correo Electrónico: felipe.gonzalez.14@alumnos.uda.cl

1. RESUMEN

Los dispositivos de conmutación se han vuelto parte esencial de la sociedad, encontrándose en un amplio rango de aplicaciones de la vida cotidiana e industrial. Estos dispositivos cumplen la función de abrir y cerrar circuitos eléctricos, permitiendo la automatización y control a distancia de diferentes procesos. El funcionamiento de estos dispositivos se basa en el accionamiento de una bobina, la cual al ser energizada se convierte en un electroimán. Este permite el paso de la corriente mediante la unión de dos contactos eléctricos, los cuales en su mayoría se fabrican a partir de composites. Estos materiales permiten combinar una buena conductividad eléctrica, otorgada generalmente por una matriz de Ag, con buenas propiedades mecánicas obtenidas por los óxidos metálicos dispersos en la matriz [1]. Sin embargo, al trabajar con altas corrientes (>25 A) durante el movimiento de apertura y cierre de los contactos se genera un arco eléctricoel cual libera una cantidad considerable de energía (en el orden de 1kJ dentro de 5 ms). Como resultado de este arco, existe un aumento de temperatura (entre 6000-20000 K) capaz de generar fusión y evaporaciónlocalizada, dañando la superficie de los contactos y reduciendo de esta forma su conductividad eléctrica y vida útil [2]. Históricamente el material más utilizado en la fabricación de contactos eléctricos fue el composite Ag-CdO debido a su buena resistencia a la soldadura, baja tasa de erosión, facilidad de producción y capacidad de suprimir el arco eléctrico, debido al efecto de los vapores resultantes de la disociación endotérmica del CdO [3]. Sin embargo, los problemas medio ambientales y a la salud humana relacionados con el uso del Cd han obligado a los fabricantes a buscar un sustituto viable [4]. En base a lo anterior los óxidos más prometedores para reemplazar al CdO son el ZnO y Sn₂O gracias a sus propiedades similares, sin embargo, estos presentan un pobre comportamiento a las altas temperaturas generadas por el arco eléctrico, causado en gran parte por la segregación superficial provocada por la baja mojabilidad que presentan con la Ag liquida [5]. Considerando lo anterior, el presente trabajo propone la fabricación de un composite Ag-ZnO-SnO₂ con una distribución de óxidos fina y homogénea mediante molienda de alta energía y prensado en caliente. Se espera que el ZnO y SnO₂ dispersos en la matriz de Ag al ser segregados por efecto del arco eléctrico y ser expuestos a altas temperaturas reaccionen químicamente entre sí y formen un oxido complejo ZnO2SnO4, disminuyendo de esta forma la segregación superficial y aumentando la vida útil de los contactos [6]. La molienda de los polvos de composición Ag - 7.3 wt. % SnO₂ - 7.3 wt. % ZnO se realizó en un Emax-Retsch bajo atmosfera de Ar, utilizando una relación bola: material de 20:1 y tiempos de 30, 60, 90, 120 y 150 min. Una vez determinado el tiempo óptimo los polvos fueron sinterizados utilizando temperaturas de 600, 700 y 800 °C a una presión constante de 42 MPa durante 1,3 y 5 h. Los resultados obtenidos indicaron que durante la molienda parte de SnO₂ se desestabiliza, generando una solución sólida Ag-Sn. Adicionalmente, se determinó que el tiempo óptimo para



Finalmente, los resultados obtenidos aportan en el desarrollo de una ruta de síntesis de un nuevo material compuesto, que podría ser un candidato para sustituir a los composites Ag-CdO utilizados actualmente en el campo de los materiales para contacto eléctrico.

Agradecimientos: los autores agradecen al proyecto fondecyt N° 1200838 por financiar el desarrollo de esta investigación y a los proyectos fondequip EQUV-003 y EQM 130125 por facilitar los equipos de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, respectivamente. Por último, se agradece a la vicerrectoría de investigación y postgrado de la Universidad de Atacama por las becas otorgadas.



*Figura 1. Imágenes FEG-SEM de polvos Ag-ZnO-SnO*₂ molidos durante 120 min preparados metalográficamente (a) vista general (b) vista amplificada.

2. REFERENCIAS

1. Wei, Z., & Zhang, L. (2016). Effects of oxide-modified spherical ZnO on electrical properties of Ag/ZnO electrical contact material. Journal of Materials Engineering and Performance, 3662-3671.

2. Jacimovic, J., & Felberbaum, L. (2014). Electro-mechanical properties of composite materials for high-current contact applications. Journal of Physics D: Applied Physics, 125-501.

3. Braunovic, M., & Konchits, V. (2006). Electrical contacs. London: Taylor & Francis Group.

4. Gunnar, F., & Nordberg, K. (2015). Handbook on the toxicology of metals (fourth edition). Academic Press, 667-716.

5. Gavriliu, S., & Lungu, M. (2009). A comparative study concerning the obtaining and using of some Ag-CdO, Ag-ZnO and Ag-SnO2 sintered electrical contact materials. Optoelectronics and advanced materials, 688-692.

6. Ivetić, T. (2018). Zinc-Tin-Oxide-based porous ceramics: structure, preparation and properties. Recent advances in porous ceramics, 77-95.



Fidel Martin Zanelli ^{(1,2,3)*}, María Valeria Debandi ^(2,3), Eliana Agaliotis ^(1,3)

⁽¹⁾ Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ingeniería. Grupo de Ingeniería de Polímeros y Materiales Compuestos. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ingeniería. Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾CONICET - Universidad de Buenos Aires. Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN). Av. Las Heras 2214, C1127AAR. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: fzaneli@fi.uba.ar

1. RESUMEN

La contaminación debido a colorantes en agua y efluentes es un tema de preocupación mundial. Su presencia presenta numerosos efectos adversos por su elevada toxicidad y la disminución de la penetración de rayos solares, inhibiendo así la fotosíntesis y disminuyendo el oxígeno disuelto en agua. Son contaminantes difíciles de tratar porque poseen estructuras aromáticas complejas con elevada estabilidad fisicoquímica, térmica y óptica. Además, cuando son tratados por los sistemas de saneamiento estatales no se consigue la adecuada decoloración [1-4]. Por estas razones, resulta de suma importancia el tratamiento de estos antes de ser vertidos en aguas residuales. Dentro de los procesos de tratamiento, la adsorción es una técnica que posee ventajas económicas y operativas debido a la posibilidad de regenerar el material adsorbente y a la utilización de equipos de diseño y operación sencillos [4-5]. Entre los materiales que se utilizan tradicionalmente como adsorbentes se encuentran el carbón activado y la zeolita. El primero es ampliamente utilizado, pero presenta como desventajas su costo y la dificultad para su disposición final. El segundo posee una elevada área específica y la posibilidad de ser regenerado, sin embargo debe soportarse sobre otros materiales si se desea diseñar equipos que no posean una pérdida de carga considerablemente alta [6-7]. Actualmente, existen estudios orientados a encontrar materiales alternativos preparados a partir de biopolímeros. Entre ellos, el quitosano (biopolímero obtenido principalmente a partir de la hidrólisis alcalina de la quitina presente en exoesqueletos de crustáceos) aparece como una excelente opción frente a los tradicionales debido a su bajo costo, su biodegradabilidad, su capacidad de regeneración, la versatilidad para prepararlo en distintas presentaciones y su capacidad de adsorción total [4, 8-9]. Sin embargo, escasos trabajos evalúan el comportamiento de materiales compuestos basados en biopolímeros en procesos continuos de adsorción enfocados a la industria [10].

El objetivo de este trabajo es estudiar la efectividad como adsorbente del quitosano y de un material compuesto y no tradicional (quitosano-zeolita) no evaluado en otros trabajos. El adsorbato utilizado fue azul de metileno, un colorante modelo, disuelto en agua. La zeolita agregada a una red polimérica de quitosano incrementa el tamaño de poro, la resistencia mecánica y la adsorción del material, contribuyendo así a la aplicabilidad de éste como relleno de columnas de adsorción de lecho fijo [11].

El estudio de la capacidad adsorbente de los materiales propuestos fue evaluada a partir de un análisis cinético. Los modelos aplicados fueron: Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden, Elovich y Weber & Morris.

Los resultados indican que Elovich es el modelo de ajuste que mejor predice la capacidad de adsorción en función del tiempo de contactado para el uso de quitosano como adsorbente como así también para el composite quitosano-zeolita. Esto sugiere que la superficie del material es



fuertemente heterogénea [12]. Por otro lado, el agregado de zeolita a la matriz de quitosano permitió obtener un incremento en la capacidad de adsorción de la matriz polimérica, además de brindar resultados más predecibles y reproducibles ya que presenta un mejor ajuste con menor dispersión.

En conclusión, se logró determinar el mejor modelo de ajuste para predecir la capacidad adsorbente de un material no convencional a partir de estudios cinéticos. Adicionalmente, se observó que el composite preparado de quitosano y zeolita resulta ser una alternativa prometedora y amigable con el medio ambiente para ser utilizado en tratamientos de remediación de aguas coloreadas.

2. REFERENCIAS

1. Robinson T., Chandran C., Nigam P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat Straw. Water Research, 2002. 36 p. 2824-2830.

2. Banat I. M., Nigam P., Singh D., Marchant R. Microbial decolorization of textile dye containing effluents: a review. Bioresource Technology, 1996. 58 p. 247-255.

3. M. A. Rahman, S. M. Ruhul Amin y A. M. Shafiqul Alam Removal of Methylene Blue from Wastewater Using Activated Carbon Prepared from Rice Husk. Dhaka Univ. Journal of Science, 2012. 60(2) p. 185-189.

4. Forgacs, E., Tibor C., Gyula O., Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environment international, 2004. 30.7 p. 953-971.

5. Trishitman, D., Cassano, A., Basile, A., & Rastogi, N. K. Reverse osmosis for industrial wastewater treatment. Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes, 2020. p. 207-228

6. Tobar R., Moreno M., Moreno J., Bonillat A., Hernández V. y Durán C. Analysis of synergistic and antagonistic adsorption of heavy metals and acid blue 25 on activated carbon from ternary systems. Chem. Eng. Res. Des., 2015. 93 p. 755–772.

7. Wang, S., Li, H., Xie, S., Liu, S., & Xu, L. Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment. Chemosphere, 2006. 65(1), p. 82-87.

8. A. Labidi, Salaberria A. M., Fernandes S.C.M, Jalel Labidi y Manef Abderrabba, Functional Chitosan Derivative and Chitin as Decolorization Materials for Methylene Blue and Methyl Orange from Aqueous Solution, Materials, 2019. 12(3).

9. Islam S., Bhuiyan M.A.R. y Islam M.N. Chitin and Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering, J Polym Environ, 2017. 25 p. 854–866.

10. S. A. Qamar, M. Ashiq, M. Jahangeer, A. R. y M. Bilal. Chitosan-based hybrid materials as adsorbents for textile dyes—A review. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 2020.

11. Wan Ngah W. S., Teong L. C., Toh R.H. y Hanafiah M.A.K.M. Utilization of chitosan–zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies. Chemical Engineering Journal, 2012. 209 p. 46–53.

12. Rudzinski, W., Panczyk T., Surfaces of Nanoparticles and Porous Materials. (Schwarz J, Contescu C, editors). Marcel Dekker, New York, 1999.



Guillermo Federico Umbricht^{(1,2)*}, Diana Rubio⁽¹⁾, Domingo Alberto Tarzia^(3,4)

⁽¹⁾ Centro de Matemática Aplicada, Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Instituto de Ciencias e Instituto del Desarrollo Humano, Universidad Nacional de General Sarmiento, Los Polvorines, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. ⁽⁴⁾ Departamento de Matemática, Facultad de Ciencias Empresariales, Universidad Austral, Rosario, Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): guilleungs@yahoo.com.ar

1. RESUMEN

Los procesos unidimensionales de transporte de energía térmica son analizados desde hace mucho tiempo.

Sin embargo, nuevas aplicaciones y casos particulares los hacen mantener vigentes. Un caso de gran interés en Ingeniería es la transferencia de calor en materiales compuestos, en particular, en materiales multicapa, en los que se puede considerar el transporte de calor de manera unidimensional.

Los problemas de transferencia de calor en materiales multicapa o con interfaz sólido-sólido tienen múltiples y diferentes aplicaciones en la Ciencia y la Ingeniería [5, 6, 7, 16, 21, 22] que pueden encontrarse en distintas industrias como, por ejemplo, la metalúrgica [8], la tecnológica y electrónica [2], la automotriz [3], la aeroespacial y la aviación [10], la farmacéutica y cosmética [1]. El avance de la tecnología requiere nuevos materiales compuestos con determinadas propiedades térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y/o acústicas que han dado lugar al análisis de diferentes combinaciones de materiales para cuerpos bicapa. Entre los más frecuentemente considerados, se tienen las siguientes duplas: Al-Cu [19], Al-Si [15], Cu-Cu [18, 19], Cu-Si [18], Cu-Al [17], Si-Ge [14], Pn-Sn [10], Pb-Al [8], Sn-Pb [11], Zn-Zn [9].

Si bien el abordaje de los problemas de transferencia de calor en materiales multicapa y en particular bicapa parece exhaustivo, el tratamiento que se les da es mayormente experimental. El estudio de carácter analítico de este tipo de fenómenos físicos es escueto y carece de generalidad. Trabajos recientes han tratado analíticamente problemas particulares de transferencia de calor en materiales con interfaz asociados a la determinación de parámetros en problemas estacionarios [12, 13].

Las técnicas de determinación de propiedades efectivas de un cuerpo compuesto, y en particular multicapa, permanecen vigentes [4]. Estas técnicas consisten en encontrar los valores de los parámetros de un material homogéneo para que el proceso de interés resulte equivalente al de un dado material compuesto [4,20].

En el presente trabajo se propone determinar de manera analítica la conductividad térmica efectiva de un material multicapa sometido a un determinado proceso térmico, de modo que la temperatura en el borde derecho del cuerpo homogéneo coincida con la que se obtiene para el material estudiado. Con este fin, se estudia la transferencia de calor estacionaria en un cuerpo compuesto por una cantidad "n" de segmentos consecutivos de materiales diferentes (isótropos y homogéneos); para los cuales se imponen condiciones de continuidad en cada interfaz de tipo sólido-sólido. Se supone que en el extremo izquierdo del cuerpo hay una fuente que hace que



dicho borde permanezca a temperatura constante (condición de tipo Dirichlet). El borde derecho queda libre de modo que se produce el fenómeno de convección (condición de tipo Robin). Se incluyen ejemplos numéricos para ilustrar la técnica propuesta en este trabajo.

2. REFERENCIAS

1. Andrisano, V., Cavrini, V., Summer, P. and Passuti, S., Determination of impurities in oxidation hair dyes as raw materials by liquid chromatography (HPLC). International Journal of Cosmetic Science, 1995. 17 (2): p. 165-60.

2. Cahill, D.G., Ford, W.K., Goodson, K.E., Mahan, G.D., Majumdar, A., Maris, H.J., Merlin, R. and Phiipot, S.R., Nanoscale thermal transport. Journal of Applied Physics, 2003. 93(2): p. 793-818.

3. Clausing, A.M. and Chao, B.T., Thermal contact resistance in a vacuum environment. Journal of Heat Transfer, 1965. 87(2): p. 243-250.

4. Hölder, J., Niedermeyer, J. Redenbach, C. Ecke, N. Schlarb, A., Andrä, H. and Klein, P., The effective thermal conductivity of double-reinforced composites. Heat and Mass Transfer, 2020. 56(10): p. 2847-2857.

5. Hristov, J., Thermal impedance at the interface of contacting bodies: 1-D examples solved by semi-derivatives. Thermal Science, 2012. 16(2): p. 623-627.

6. Kim, K., Mun, S., Jang, M., Sok, J. and Park, K., Thermoelectric properties of Ni/Ge-multilayer-laminated silicon. Applied Physics A, 2021. 127(1): p. 1-7.

7. Krotov, O., Gromyko, P., Gravit, M., Belyaeva, S., Sultanov, S., Thermal conductivity of geopolymer concrete with different types of aggregate. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2021. 1030(1): p. 12-18.

8. Ma, H.Y., Zhu, P.X., Zhou, S.G., Xu, J., Huang, W.F., Yang, H.M. and Chen, M.J., Preliminary research on Pb-Sn-Al laminated composite electrode materials applied to zinc electrodeposition. Advanced Materials Research, 2010. 150(1): p. 303-308.

9. Ramesh, G. and Prabhu, K.N., Heat transfer at the casting/chill interface during solidification of commercially pure Zn and Zn base alloy (Za8). International Journal of Cast Metals Research, 2012. 25(3): p. 160-164.

10. Shervedani, R.K., Isfahani, A.Z., Khodavisy, R. and Hatefi-Mehrjardi, A., Electrochemical investigation of the anodic corrosion of Pb-Ca-Sn-Li grid alloy in H2SO4 solution. Journal of Power Sources, 2007. 164(2): p. 890-895.

11. Silva, J.N., Moutinho, D.J., Moreira, A.L., Ferreira, I.L. and Rocha, O.L., Determination of heat transfer coefficients at metalmold interface during horizontal unsteady-state directional solidification of Sn-Pb alloys. Materials Chemistry and Physics, 2011. 130(1-2): p. 179-185.

12. Umbricht, G.F., Rubio, D. and Tarzia, D.A., Estimation technique for a contact point between two materials in a stationary heat transfer problem. Mathematical Modelling of Engineering Problems, 2020. 7(4): p. 607-613.

13. Umbricht, G.F., Rubio, D. and Tarzia, D.A., Estimation of a thermal conductivity in a stationary heat transfer problem with a solid-solid interface. International Journal of Heat and Technology, 2021. 39(2): p. 337-344.

14. Volz, S., Saulnier, J., Cheng, G. and Beauchamp, P., Computation of thermal conductivity of Si/Ge superlattices by molecular dynamics techniques. Microelectronics Journal, 2000. 31(9-10): p. 815-819.

15. Ward, D.K., Curtin, W.A. and Qi, Y., Aluminum-silicon interfaces and nanocomposites: a molecular dynamics study. Composites Science and Technology, 2006. 66(9): p. 1151-1161.

16. Yang, P. and Liao, N.B., Surface sliding simulation in micro-gear train for adhesion problem and tribology design by using molecular dynamics model. Computational Materials Science, 2007. 38(4): p. 678-684.

17. Yang, P., Liao, N.B., Li, C. and Shang, S.H., Multi-scale modeling and numerical analysis of thermal behavior of Cu-Al interface structure in micro/nano manufacturing. International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation, 2009. 10(4): p. 483-491.

18. Yu, J., Yee, A.L. and Schwall, R.E., Thermal conductance of Cu/Cu and Cu/Si interfaces from 85 K to 300 K. Cryogenics, 1992. 32(7): p. 610-615.

19. Zhang, L., Yang, P., Chen, M. and Liao, N., Numerical investigation on thermal properties at Cu-Al interface in micro/nano manufacturing. Applied Surface Science, 2012. 258(8): p. 3975-3979.

20. Zhang, X., Gu, H. and Fujii, M., Effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids containing spherical and cylindrical nanoparticles. Experimental Thermal and Fluid Science, 2007. 31(1): p. 593-599.

21. Zhou, L., Parhizi, M., Jain, A., Analytical solution for temperature distribution in a multilayer body with spatially varying convective heat transfer boundary conditions on both ends. Journal of Heat Transfer, 2021. 143(3), 034501.

22. Zhou, L., Parhizi, M., Jain, A., Temperature distribution in a multi-layer cylinder with circumferentially-varying convective heat transfer boundary conditions. International Journal of Thermal Sciences, 2021. 160(3), 106679.


MAR DEL PLATA Del 2 al 6 de mayo de 2022

Gloria M. Hernández, Mariano Talou, Alejandra Fanovich

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: gmhernandez@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Durante las últimas décadas, se han desarrollado nuevas tecnologías de fabricación y se han sintetizado diversos materiales para tratar afecciones del tejido óseo. Hasta el momento sigue siendo un desafío lograr soportes con un alto grado de porosidad que puedan sustituir al hueso dañado. Los métodos tradicionales de fabricación, como los que emplean sustancias porógenas o espumantes, conllevan grandes dificultades tales como imposibilidad de controlar el tamaño de los poros e ineficacia para lograr una porosidad interconectada. En este contexto, desde hace algunos años se están utilizando nuevas tecnologías, como la impresión 3D, donde es posible no solo controlar el diseño (estructura geométrica del andamio), sino también la cantidad, tamaño, distribución e interconectividad de los poros. Uno de los materiales cerámicos más utilizados para la fabricación de andamios con aplicaciones biomédicas es la hidroxiapatita. Sin embargo, los métodos de impresión 3D disponibles en la actualidad no permiten una impresión directa de la cerámica, ya que sus temperaturas de fusión están por encima de los 2000°C, lo que está muy por encima del rango de las impresoras de modelado por deposición fundida (Fused Deposition Modeling, FDM). Esta tecnología de modelado por FDM se basa en 3 elementos principales: una placa de impresión en la que se imprime la pieza, una bobina de filamento que sirve de material de impresión y un cabezal de extrusión también llamado extrusor. En resumen, el filamento es aspirado y fundido por el extrusor de la impresora 3D, que deposita el material de forma precisa capa a capa en el lecho de impresión. Una opción posible para utilizar HA es incorporar este material como una fase más en un sistema compuesto de matriz polimérica como Policaprolactona (PCL) o Poliácido Láctico (PLA). De esta manera, trabajando con materiales compuestos, es posible obtener filamentos que pueden utilizarse en métodos de FDM. a partir de ellos, se pueden fabricar andamios con propiedades específicas, con alta complejidad estructural y flexibilidad en el diseño [1-5].

En el presente trabajo se propone obtener soportes porosos compuestos de Policaprolactona (PCL) e Hidroxiapatita (HA) mediante FDM. Para ello, deben estudiarse las condiciones de preparación de los filamentos compuestos. Se analizó cómo influye la cantidad de HA (10, 20 y 40 %p/p) en la obtención de filamentos compuestos con PCL de uso comercial. En una primera etapa se prepararon los materiales compuestos PCL/HA en polvo, mediante un procedimiento de disolución/precipitación puesto a punto en trabajos previos. Básicamente, el proceso consiste en disolver PCL en acetona, adicionar las partículas de HA con agitación y enfriar, para finalmente precipitar el material mediante el agregado lento de agua. El material compuesto granulado se filtró y secó en estufa a 35°C.

Se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) de los materiales compuestos precipitados que permitieron determinar que el porcentaje de material cerámico contenido en cada muestra resultó



aproximadamente igual que el formulado para los sistemas de partida. A partir de la caracterización de los materiales mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se observó un leve aumento en los valores de la temperatura de fusión de la matriz polimérica con el incremento del contenido de HA. Asimismo, se registró un marcado incremento de la cristalinidad del polímero en los materiales contienen un 40% m/m de HA, lo cual puede ser atribuido a que las partículas cerámicas actúan como sitios preferenciales de nucleación para la cristalización de PCL.

La medición del índice de fluidez (Melt flow index, MFI) de las distintas composiciones preparadas permitió determinar la temperatura óptima de procesamiento de cada material con el fin de obtener filamentos de diámetro constante. Se observó que a mayor contenido de HA mayor era la temperatura del ensayo. Se logró obtener pequeños filamentos de los materiales compuestos (diámetro 1.95 mm y una longitud de 95 cm) y una primera impresión de una pieza en la impresora 3D.



Figura 1. Imágenes de los filamento y pieza impresa con el material compuesto de PCL/HA

2. REFERENCIAS

[1] E. Anadioti, B. Kane, E. Soulas, Current and Emerging Applications of 3D Printing in Restorative Dentistry, Curr. Oral Heal. Reports. 5 (2018) 133–139. https://doi.org/10.1007/s40496-018-0181-3.

[2] J.J. Chung, H. Im, S.H. Kim, J.W. Park, Y. Jung, Toward Biomimetic Scaffolds for Tissue Engineering: 3D Printing Techniques in Regenerative Medicine, Front. Bioeng. Biotechnol. 8 (2020) 1–12. https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.586406.

[3] N.Z. Laird, T.M. Acri, J.L. Chakka, J.C. Quarterman, W.I. Malkawi, S. Elangovan, A.K. Salem, Applications of nanotechnology in 3D printed tissue engineering scaffolds, Eur. J. Pharm. Biopharm. 161 (2021) 15–28. https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2021.01.018.

[4] C. Garot, G. Bettega, C. Picart, Additive Manufacturing of Material Scaffolds for Bone Regeneration: Toward Application in the Clinics, Adv. Funct. Mater. 31 (2021) 2006967. https://doi.org/10.1002/adfm.202006967.

[5] S.C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, R. Mülhaupt, Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, Chem. Rev. 117 (2017) 10212–10290. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074.

ESTUDIO REOLÓGICO DE UNA RESINA EPOXI NANOREFORZADA

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Iván Ezequiel Herold^(1,2,*), Alejandro Bacigalupe⁽¹⁾, Alfredo Hazarabedian⁽³⁾, Marcela Mansilla⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Dirección Técnica de Materiales Avanzados, San Martín, Argentina.
⁽²⁾ Instituto de Calidad Industrial (INCALIN), Universidad de San Martín (UNSAM), San Martín, Argentina.
⁽³⁾ División Materiales Avanzados, Gcia. Materiales. GAEN, Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Argentina
⁽⁴⁾ INTI, CONICET, Dirección Técnica de Materiales Avanzados, San Martín, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): iherold@inti.gob.ar

1. RESUMEN

Considerado un material muy adaptable, las resinas epoxi se utilizan actualmente en la vanguardia de muchas aplicaciones de ingeniería. Las resinas epoxi sin curar tienen poca resistencia mecánica, química y térmica, esto cambia al hacer reaccionar la resina epoxi con endurecedores adecuados, pudiéndose obtener estructuras termoendurecibles reticuladas tridimensionales. Si bien esto último es ideal para procesos mecánicos y térmicos, aún hay propiedades con características insatisfactorias, como la tenacidad y permeabilidad. Dichos inconvenientes pueden mejorarse con la incorporación de nano refuerzos [1]. El uso de nanotubos de carbono (NTC) como refuerzo mecánico en materiales termoendurecibles se debe a sus excelentes propiedades mecánicas y a su gran superficie específica. Por otro lado, también se proponen a las arcillas como nanorefuerzos debido a que su estructura laminar puede generar mejoras en la permeabilidad.

Para obtener un producto final con las propiedades deseadas es necesario tener bien caracterizada, entre otros aspectos, la etapa de procesamiento. En el caso de las resinas epoxi esta etapa se realiza en estado líquido cuya viscosidad puede variar con la temperatura y con el tipo y concentración de partículas reforzantes. En ese sentido en el presente trabajo el objetivo es caracterizar las propiedades reológicas de la resina epoxi, y realizar una interpretación de los resultados a través de las interacciones entre la matriz y el refuerzo.

La resina utilizada en este trabajo es la DIPREG 52 de 2 componentes (Bisfenol A y un endurecedor basado en aminas), provista por Novarchem.

Se estudiaron diferentes técnicas de incorporación de NTC y arcillas en el pre-polímero hasta lograr una suspensión homogénea. En el caso de la arcilla se realizó un secado previo para eliminar el agua que pudiera contener (160 °C por 3 horas). Luego se la incorpora a la resina epoxi con una concentración de 3 % en peso con un homogeneizador Ultra-Turrax por 1.5 horas a 2800 rpm, finalizando con un tratamiento en vacío para la eliminación de posibles burbujas.

En el caso de los NTC en primer lugar se los pre-dispersó en metanol en una concentración de 1 gr/100 ml utilizando un baño ultrasónico por 30 minutos. Luego se prosiguió con un secado en campana hasta eliminar el solvente en su totalidad. Se incorporan los NTC en la resina con dos concentraciones (0,25 % y 0,5 % en peso) y se homogeniza con Ultra-Turrax por 20 minutos a 17000 rpm seguido de ultrasonido durante 20 min.

Sobre los pre-polímeros reforzados fueron realizados ensayos de reometría en un equipo Anton Paar MCR301. En la Figura 1 se presentan los resultados de viscosidad en función de la velocidad de corte.

Se realizaron, además, ensayos reométricos con el objetivo de estudiar la cinética del curado de las resinas reforzadas mediante la medición de los módulos de almacenamiento (G') y pérdida

(G") en función del tiempo (t). En base a los estudios de Winter y Chambon [2], se puede determinar el tiempo de gel del compuesto en un curado isotérmico cuando G' y G" se intersectan. De esta manera se obtienen los tiempos de gelado a diferentes temperaturas, con los cuales se puede caracterizar la cinética de curado de acuerdo a la expresión de Kamal [3]. A partir de dicho análisis se obtiene para cada compuesto el valor de la Energía de activación del proceso y se analiza la influencia del nanorefuerzo en el proceso de cura del material.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. (a) Viscosidad en función de la velocidad de corte para el pre-polímero puro y reforzado con NTC y arcillas. (b) G'y G" en función del tiempo para la resina epoxi pura y con un nanorefuerzo de NTC 0,25% con proporción 38% p/p de endurecedor en pre-polímero.

2. REFERENCIAS

1. N. Domun, H. Hadavinia. Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current status. Royal Society of Chemistry, 2015.

2. M. Auad, S. Nutt, Pablo M. Stefani, M. Aranguren. Rheological Study of the Curing Kinetics of Epoxy-Phenol Novolac Resin. Wiley InterScience, 2005.

3. Sourour, S.; Kamal. Diferential scanning calorimetry of Epoxy Cure: Isothermal Cure Kinetics. Thermochimica, Acta 14, 1976.



Julieta Puig^{(1)*}, María Soledad Álvarez Cerimedo⁽¹⁾, Gustavo Morales⁽²⁾, Hernán Esteban Romeo^{(1)*}

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA), Universidad Nacional de Río Cuarto, CONICET, Ruta Nac. 36 - Km 601, X5804BYA, Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico (autores de contacto): julietapuig@fi.mdp.edu.ar; hromeo@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los sensores químicos son dispositivos capaces de generar señales (de diverso tipo) como respuesta a cambios en la concentración de una determinada sustancia. Dentro de este grupo, los biosensores son de especial interés, ya que en ellos el reconocimiento del analito se produce mediante un mecanismo bioquímico (interacciones enzima-sustrato, antígeno-anticuerpo) el cual suele ser particularmente específico [1]. En este campo de aplicación, las estructuras 3D porosas de grafeno y sus derivados (óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) se han posicionado últimamente como plataformas prometedoras para ser utilizadas como electrodos funcionales híbridos para sensado amperométrico, ya que no sólo conservan las excelentes propiedades de sus constituyentes (mecánicas, eléctricas, superficiales, ópticas), sino que además ofrecen características adicionales (elevada porosidad, gran área superficial específica, alta resistencia mecánica, buena respuesta electroquímica) de directa aplicación en el área de biosensado.

El GO (de más bajo costo que el grafeno) presenta buena dispersabilidad en agua, etanol y otros solventes orgánicos polares, debido a la presencia de grupos funcionales polares en su superficie (carbonilo, epoxi, oxhidrilo). El GO puede reducirse por diferentes métodos, obteniéndose rGO, con lo que es posible recuperar algunas de las propiedades del grafeno. A su vez, bajo ciertas condiciones de procesamiento por vía húmeda, el rGO puede autoensamblarse dando lugar a estructuras 3D porosas entrecruzadas [2,3]. En el caso particular de utilizar rGO como material de electrodo para biosensado, existen dos aspectos fundamentales que deben ser optimizados. Por un lado, el transporte de masa hacia el interior de las estructuras porosas (ya que las típicas estructuras 3D de rGO presentan una geometría intrincada, lo que dificulta la accesibilidad del analito de interés); y por otro, la conductividad eléctrica de las plataformas obtenidas (la cual es considerablemente menor que la del grafeno). A partir de estas limitaciones, se ha hecho evidente que para mejorar el desempeño funcional de sistemas híbridos de rGO es necesario entonces que, (i) la mayor cantidad de superficie del material esté disponible, tanto para su funcionalización como para su aplicación bioelectroquímica, y (ii) que la matriz sea lo más conductora posible, para evitar caídas de potencial durante su utilización como biosensor. Dentro de este marco, recientemente se ha propuesto la mejora de la conductividad eléctrica mediante la preparación de sistemas compuestos, a partir del autoensamblado de rGO y nanohilos de plata (Ag-NWs) para el desarrollo de biosensores [4], con el objeto de aprovechar el carácter metálico y la elevada relación de aspecto de los Ag-NWs para lograr la percolación del sistema e incrementar así la conductividad eléctrica final. Si bien esto ha resultado exitoso de cara a la mejora de los sistemas bioelectroquímicos actuales, la naturaleza intrincada de las estructuras porosas de rGO obtenidas por los métodos de síntesis convencionales aún muestran limitaciones en lo que respecta al transporte de masa hacia el interior de las mismas. Esto ha puesto en evidencia la necesidad de producir sistemas con macroporosidad abierta y, en lo posible, con alta anisotropía (poros



alineados en una dirección particular), como via para aumentar significativamente la accesibilidad de las moléculas de interés y la disponibilidad de la superficie conductora.

En este trabajo se reporta la preparación y caracterización (estructural y eléctrica) de plataformas 3D compuestas de rGO y Ag-NWs con macroporosidad abierta y direccional, como primer paso hacia el desarrollo de estructuras conductoras que puedan utilizarse como electrodos en aplicaciones de biosensado.

Las plataformas compuestas (rGO + Ag-NWs) se prepararon mediante procesamiento criogénico (congelamiento direccional, método ISISA) [5] de dispersiones acuosas de rGO y Ag-NWs, obtenidas por un método de autoensamblado inducido por reacción química. Para esto, se sintetizaron en primer lugar Ag- NWs (de 20 μ m de longitud y 20 nm de espesor) por el método del poliol [6], el cual consiste en la reducción de nitrato de plata (AgNO₃) con etilenglicol en presencia de iones bromuro y polivinilpirrolidona (PVP).

Una vez obtenidos, los AgNWs se incorporaron a una dispersión acuosa de GO (de concentración variable) en presencia de ácido ascórbico (AA) utilizado como agente reductor (relación en masa AA/GO=1.5). Esta mezcla reactiva se trató a 90°C durante diferentes tiempos para generar las correspondientes dispersiones de rGO + AgNWs. Posteriormente, dichas dispersiones se congelaron direccionalmente a velocidad controlada (empleando velocidades de congelamiento de 1 a 10 mm/min) y diferentes líquidos criogénicos (nitrógeno líquido y hielo seco/acetona), con el fin de controlar tanto la orientación como el tamaño de los poros obtenidos. Finalmente, los sistemas congelados fueron liofilizados (48 h, 100 mtorr) para obtener las estructuras porosas de rGO/Ag-NWs con porosidad unidireccional. Los sistemas compuestos fueron caracterizados mediante microscopía SEM, DRX y medidas de conductividad eléctrica (a partir de ensayos del tipo tensión/corriente).

La Figura 1 muestra fotografías de las estructuras auto-sustentadas obtenidas, las cuales mostraron buena elasticidad durante su manipulación (recuperando las dimensiones iniciales luego de ser comprimidas), y densidades aparentes del orden de 0.006 g/cm³ (lo que indica la elevada porosidad por unidad de volumen de las plataformas obtenidas).



Figura 1. Estructuras 3D porosas auto-sustentadas de rGO + Ag-NWs.

2. REFERENCIAS

1. Thévenot D.R., Toth K., Durst R.A., Wilson G.S., Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification1International Union of Pure and Applied Chemistry: Physical Chemistry Division, Commission I.7 (Biophysical Chemistry); Analytical Chemistry Division, Commission V.5 (Electroanalytical Chemistry).1. Biosens Bioelectron. 1 de enero de 2001;16(1):121-31.

2. Tarcan R., Todor-Boer O., Petrovai I., Leordean C., Astilean S., Botiz I., Reduced graphene oxide today. J Mater Chem C. 30 de enero de 2020;8(4):1198-224.

3. Chen Z, Jin L, Hao W, Ren W, Cheng H-M., Synthesis and applications of three-dimensional graphene network structures. Mater Today Nano. 1 de marzo de 2019;5:100027.

4. Luan V.H., Han J.H., Kang H.W., Lee W., Ultra-sensitive non-enzymatic amperometric glucose sensors based on silver nanowire/graphene hybrid three-dimensional nanostructures. Results Phys. 1 de diciembre de 2019;15:102761.

5. Su B.-L., Sanchez C., Yang, X.-Y., Insights into Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science. In Hierarchically Structured Porous Materials; John Wiley & Sons, Ltd; pp 1–27.

6. da Silva R.R., Yang M., Choi S-I., Chi M., Luo M., Zhang C., et al. Facile Synthesis of Sub-20 nm Silver Nanowires through a Bromide-Mediated Polyol Method. ACS Nano. 23 de agosto de 2016;10(8):7892-900.



HIDROGELES DE ORIGEN NATURAL PARA REMOCIÓN DE AMONIO DE AGUAS RESIDUALES

Justo Dietrich ⁽¹⁾, Sebastián Bonanni ⁽¹⁾, Jimena S. Gonzalez^{*(1)}

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Colon10890, Mar del Plata, Argentina

jimena.s.gonzalez@gmail.com

1. RESUMEN

La contaminación del agua por amonio es una problemática que se presenta comúnmente en la actividad agrícola, industrial y urbana. Uno de los métodos típicos utilizados para la remoción del amonio de aguas residuales se basa en el proceso biológico de nitrificación y denitrificación: en condiciones aeróbicas bacterias denominadas "nitrificantes" convierten al amonio en nitrato que luego es convertido a nitrógeno gaseoso por bacterias denitrificantes. mayormente en condiciones anaeróbicas. Este proceso biológico es aplicado en biofiltros de lecho fijo, un lecho poroso que absorbe el agua circulada y atrapa a las bacterias encargadas de la remoción del contaminante [1].

Los materiales más utilizados como relleno de biofiltro son arena, granza y arcilla, dada su capacidad de absorción de agua y su bajo costo. Debido al alto peso de estos materiales y las dificultades para la construcción de los filtros, se planteó a los hidrogeles como potencial reemplazo de los materiales tradicionales: su gran capacidad de absorción de agua respecto al peso propio del material y la capacidad de utilizar polímeros biodegradables son ventajas importantes. Además, es posible incorporar refuerzos como almidón o arcillas que mejoren la estabilidad o la resistencia del material. Entre estos polímeros se destacan los alginatos: además de biopolímeros también son polielectrolitos, lo que permite disolver el material de partida en agua y formar hidrogeles compuestos mediante gelación ionotrópica. [2]

El presente trabajo abarca varios aspectos, desde la síntesis y caracterización de los hidrogeles hasta la construcción de un biofiltro con el material candidato. Para ello, se prepararon formulaciones de hidrogeles de alginato en forma de perla, reforzadas con almidón y/o bentonita en distintas proporciones (Figura 1), y se realizaron ensayos de caracterización como Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, Termogravimetría, Microscopía electrónica, grado de hinchamiento y determinación de la fracción de gel.

Luego, se estudió la capacidad de adsorción de amonio y bacterias de cada formulación, con el fin de predecir cuáles tendrían mejor desempeño como material de relleno. Actualmente, se están fabricando biofiltros con los materiales seleccionados para comparar el desempeño con sistemas de iguales características, pero rellenos con los materiales convencionales.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos, se realizará además un estudio de factibilidad económica para determinar la viabilidad de los biofiltros con hidrogel como material de relleno, en función de su capacidad de remoción de amonio y el costo asociado.





Figura 1. Perlas de hidrogel de alginato 2,5% p/p (Izq.) y alginato 2,5% p/p reforzadas con almidón y bentonita (der.)

2. REFERENCIAS

1. Cheremisinoff, N. Handbook of Water and Wastewater treatment Technologies. (N&P Limited, 2002). 2. Patil, J. S., Kamalapur, M. V., Marapur, S. C. & Kadam, D. V. Ionotropic gelation and polyelectrolyte complexation: The novel techniques to design hydrogel particulate sustained, modulated drug delivery system: A review. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 5, 241–248 (2010).



Leyanet Barberia Roque^{(1)*}, Marisa R. Viera⁽¹⁾⁽²⁾, Natalia Bellotti⁽¹⁾⁽²⁾

 ⁽¹⁾ Área de Recubrimientos Antimicrobianos, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), (FI-UNLP, CONICET, CICPBA) Av. 52 e/ 121 y 122 AYB La Plata, Buenos Aires, AR, B1900
⁽²⁾ Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de la Plata, Calle 115 s/n, B1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina
⁽³⁾ Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Avenida 122 y 60 s/n, B1900

*Correo Electrónico: l. barberia@cidepint.ing.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

En los últimos años se ha explorado con éxito el uso materiales bioactivos basados en nanopartículas de plata, frente un amplio espectro de patógenos y sin la preocupación de desarrollar cepas resistentes, puesto que se ha probado la acción inespecífica de las nanopartículas en contacto con cualquier membrana celular microbiana [1]. Las propiedades morfológicas y fisicoquímicas de las AgNPs, como la alta relación superficie/volumen debido al tamaño nanométrico y la carga superficial que determinan sus potencialidades antimicrobianas, también facilitan su unión con otros materiales usados generalmente como soporte. Esto último, tiende a aumentar el tiempo de vida media y la durabilidad de las nanopartículas, protegiéndolas de los efectos de su alta reactividad y tendencia a la oxidación. No obstante, esta unión interfiere en la estrecha interacción de las nanopartículas con las membranas celulares [2]. El objetivo de este trabajo fue obtener, mediante síntesis verde, un nanomaterial a base de AgNPs soportadas en tierra de diatomeas (TD) y demostrar la actividad antimicrobiana del mismo. Para ello, se caracterizó la tierra de diatomeas mediante microscopía electrónica de barrido y para conocer la composición se realizó difracción de rayos X con identificación de fases y cuantificación por refinamiento de Rietveld. Posteriormente se realizó la activación de la tierra de diatomeas seleccionada mantenidas en ebullición durante 2 horas en una solución de NaOH, se realizaron lavados hasta obtener un pH \approx 7. Luego se realizó una curva de adsorción de la plata a partir de una solución de nitrato de plata 10⁻²M y distintas cantidades de tierra de diatomeas, la concentración de iones plata en el sobrenadante se determinó mediante el método de Mohr. La síntesis de nanopartículas se llevó a cabo en medio acuoso con 10 mL de extracto extracto acuoso de Senna occidentalis por cada 100 mL de la suspensión con la solución de AgNO₃ y TD [3][4]. Luego, se observó la estructura obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva EDS, por sus siglas en inglés. Además, se realizó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Por último, se evaluó su actividad antimicrobiana mediante el método de difusión en agar, frente a Staphylococcus aureus ATCC 6538 y Escherichia coli ATCC 1122.

Estas cepas bacterianas son recomendadas por ATCC para la prueba con sustancias antimicrobianas.

También se ensayaron frente a dos aislados ambientales fúngicos, Alternaria alternata Ku936229 y Chaetomium globosum KU936228 caracterizados en trabajos previos. Para las bacterias se usaron inóculos de 10^7 UFC y suspensiones de esporas de 10^5 esporas por 1mL. Los resultados mostraron que la TD poseía bajo grado de conservación de las estructuras originales de las diatomeas. Se dilucidó que TD está compuesta fundamentalmente por fases cristalinas de Cuarzo (SiO₂) que representa el 55% de la estructura del producto y Pirofilita Al₂Si₄O₁₀(OH)₂ que



representa el 36%, además contiene Caolinita e Illita en menores porcentajes. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se definió que en la mezcla de 15g de TD y 70 mL de la solución de nitrato de plata, se logra absorber la mayor cantidad de plata del sistema obteniendo una concentración final de 4mg de plata por cada gramo de TD. Mediate la MET se pudieron observar estructuras como la que se muestra en la Figura 1, donde se puede ver la tierra de diatomeas asociada a las nanopartículas de plata. Se obtuvieron nanopartículas de forma cuasi-esfèricas de tamaño menor a 40 nm [4]. La MEB mostró la homogeneidad del producto obtenido y el EDS evidenció la composición química elemental superficial del material, con lo cual, se pudo constatar que la cantidad de plata se encuentra por debajo del límite de detección del equipo empleado. Los espectros de FTIR no muestran cambios significativos ocurridos durante el proceso de obtención del nanomaterial sobre las tierras de diatomeas. El ensayo de difusión en agar evidenció actividad frente a todos los microorganismos probados. En comparación con un trabajo previo publicado por este grupo de investigación, donde se sintetizaron las nanopartículas en solución acuosa a partir del mismo extracto acuoso y solución de nitrato de plata [4] y que se mantiene el amplio espectro de actividad antimicrobiana si bien se observa una disminución del halo de inhibición. Esto puede deberse en gran medida a la disminución de la capacidad de difusión de este nanomaterial en comparación con las nanopartículas libres y no exclusivamente a la disminución de la superficie de contacto frente las membranas celulares. Concluimos que el método de síntesis verde permitió obtener un nanomaterial basado en AgNPs, y tierra de diatomeas que demuestra potencialidades antimicrobianas frente a 4 especies diferentes de bacterias y hongos al igual que las nanopartículas libres.



Figura 1 Micrografía electrónica de Tierra de Diatomeas con nanopartículas de plata esféricas (señaladas con círculos) 40000x.

2. REFERENCIAS

[1] A. Elbourne, R.J. Crawford, E.P. Ivanova, Nano-structured antimicrobial surfaces: From nature to synthetic analogues, J. Colloid Interface Sci. (2017). doi:10.1016/j.jcis.2017.07.021.

[2] K. Zheng, M.I. Setyawati, D.T. Leong, J. Xie, Antimicrobial silver nanomaterials, Coord. Chem. Rev. (2018). doi:10.1016/j.ccr.2017.11.019.

[3] M.A. Fernández, N. Bellotti, Silica-based bioactive solids obtained from modified diatomaceous earth to be used as antimicrobial filler material, Mater. Lett. 194 (2017) 130-134. doi:10.1016/j.matlet.2017.01.144.

[4] L. Barberia-Roque, O.F. Obidi, E. Gámez-Espinosa, M. Viera, N. Bellotti, Hygienic coatings with bioactive nano-additives from Senna occidentalis-mediated green synthesis, NanoImpact. (2019). doi:10.1016/j.impact.2019.100184.



Leonel I. Silva ^{1(1)*}, J. Pablo Tomba ²⁽¹⁾, Javier Perez ³⁽¹⁾, Valeria Pettarin ⁴⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): leonelsilva@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El monómero éter diglicidílico de 1,4-butanodiol (BDE) es un candidato interesante para producir nanocompuestos epoxi/grafeno por su baja toxicidad y ductilidad en reemplazar resinas epoxi convencionales y/o producir mezclas con excelentes propiedades mecánicas, térmicas, etc. [1,2]. En este trabajo, se utilizó al BDE como plataforma para producir nanocompuestos de grafeno-epoxi mediante polimerización in situ sin utilización de solventes orgánicos que añaden pasos a la producción. Este enfoque recientemente se ha informado para resinas epoxi y abre nuevas posibilidades para obtener nanocompuestos basados en epoxi con grafeno de alta calidad de una manera limpia y sencilla [3]. Aprovechado la capacidad del BDE para dispersar el grafeno de manera eficiente se prepararon una serie de nanocompuestos epoxi/grafeno con diferentes contenidos de carga: 0.05, 0.1 y 0.25%wt. Se seleccionó grafeno nanoplatelets como agente de refuerzo y se utilizó 4,4'-diamino-3-3'-dimetil diciclohexil-metano (3DCM) como agente de curado. Los nanocompuestos mostraron un muy buen nivel de dispersión de grafeno, cambios en la temperatura de transición vítrea y disminución de la entalpía de reacción.

Resultados preliminares de tenacidad a la fractura muestran una marcada disminución de la carga máxima aplicada y un aumento en el desplazamiento a medida que aumenta el contenido de grafeno en los nanocompuestos (ver Figura 1 (a)).



Figura 1. (*a*) curvas carga-desplazamiento y (*b*) temperatura de transición vítrea de los nanocompuestos epoxi/grafeno.



Por otra lado, se puede anticipar dos efectos que tienen impacto en la temperatura de ransición vítrea (Tg) de los nanocompuestos epoxi/grafeno. Uno es la reducción de la densidad de entrecruzamiento general, que aumenta la movilidad de la cadena y reduce la Tg. El otro es una posible restricción (menor movilidad) de las cadenas situadas cerca de las láminas de grafeno, lo que conduciría a un aumento de la Tg. En nuestro caso, como se observa en la Figura 1(b) el primer efecto parece dominar a medida que disminuye la Tg con respecto a la matriz epoxi pura. Estos resultados preliminares permiten inferir que las partículas de grafeno nanoplatelets están interfiriendo en el proceso de curado, disminuyendo los puntos de entrecruzamiento lo cual que aumenta la cantidad de grafeno en los nanocompuestos [4].

2. REFERENCIAS

1. Martucci, J. F.; Espinosa, J. P.; Ruseckaite, R. A. Physicochemical Properties of Films Based on Bovine Gelatin Cross-Linked with 1,4-Butanediol Diglycidyl Ether. Food Bioprocess Technol. 2015, 8 (8), 1645–1656.

2. Flores, H. A.; Ayude, M. A.; Riccardi, C. C.; Fasce, L. A. Influence of a Reactive Diluent on Curing Kinetics, Internal Curing Process, and Mechanical Performance of Filament Wound Glass Fiber-Reinforced Epoxy Composite Pipes. Polym. Eng. Sci. 2019, 59 (2), 344–354.

3. Silva L.; Tomba J.P.; Tognana S.; Riccardi C. Ultrasound-induced exfoliation of graphene in 1,4-butanediol diglycidyl ether monomer: a promising free-solvent route to epoxy-based nanocomposites. Graphene and 2D Materials Technologies. 2021, 6, 49–58.

4. Naebe, M.; Wang, J.; Amini, A.; Khayyam, H.; Hameed, N.; Li, L. H.; Chen, Y.; Fox, B. Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/Epoxy Nanocomposites. Sci. Rep. 2014, 4.



Micaela Ferrante⁽¹⁾, Vera Alvarez^{*(1)}, Veronica Fabiana Consolo⁽²⁾, Liesel Gende⁽³⁾ y Jimena Gonzalez⁽¹⁾.

⁽¹⁾Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Colon 10890, CP7600, Mar del Plata, Argentina.

 ⁽²⁾ Instituto de Investigaciones en Biodiversidad y Biotecnología, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas-Fundación para Investigaciones Biológicas Aplicadas (INBIOTEC, CONICET-FIBA), Mar del Plata, Argentina. CP 7600.
⁽³⁾ Instituto de Investigaciones en Producción, Sanidad y Ambiente (IIPROSAM). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

(FCEyN). Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Cp7600, Mar del Plata, Argentina.

*Autor de contacto: Vera Alvarez. alvarezvera@gmail.com

1. RESUMEN

Los hidrogeles son estructuras compuestas por redes poliméricas entrecruzadas que le otorgan características tales como la capacidad de absorción de agua y prevención de deshidratación al usarlos como vendajes de heridas, como así también pueden mimetizar a la matriz extracelular (Xu et al., 2020; Khorasani et al., 2021). Teniendo en cuenta que uno de los principales problemas durante el proceso de curación de heridas es el riesgo de infección, se podrían incorporar a los hidrogeles nanopartículas de plata (NPAg), ya que demostraron propiedades bactericidas, las cuales dependen del tamaño y morfología de las partículas (Im et al., 2013). En este trabajo, se sintetizaron hidrogeles a pH 4 utilizando los biopolímeros quitosano y pectina con 0 o 0.15 M de NaCl, para esto se prepararon soluciones con los polímeros y se los mezcló por goteo y dejando en agitación constante durante 1 hora, luego se centrifugó (8000 rpm, 30 minutos) y se obtuvieron los hidrogeles a los que posteriormente se les incorporaron NPAg sintetizadas mediante una vía fúngica (Consolo et al, 2020). La incorporación de NPAg se realizó en la solución madre considerando que en el gel final quede 1% de masa de NPAg en relación a la masa de los polímeros. Se caracterizaron morfologíca, física y químicamente los geles obtenidos. Así como sus propiedades antimicrobianas frente a E. coli (Gram -) y S. aureus (Gram +). Los resultados obtenidos hasta el momento indican que los materiales analizados son buenos candidatos para ser utilizados como vendajes de heridas.



2. REFERENCIAS

1. J. Xu, Y.-L. Tsai, S. Hsu, Design Strategies of Conductive Hydrogel for Biomedical Applications, Molecules. 25 (2020) 5296. https://doi.org/10.3390/molecules25225296.

2. M.T. Khorasani, A. Joorabloo, H. Adeli, P.B. Milan, M. Amoupour, Enhanced antimicrobial and full-thickness wound healing efficiency of hydrogels loaded with heparinized ZnO nanoparticles: In vitro and in vivo evaluation, Int. J. Biol. Macromol. 166 (2021) 200–212. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.142.

3. A.R. Im, J.Y. Kim, H.S. Kim, S. Cho, Y. Park, Y.S. Kim, Wound healing and antibacterial activities of chondroitin sulfate- and acharan sulfate-reduced silver nanoparticles, Nanotechnology. 24 (2013) 395102. https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/39/395102.

4. Consolo VF, Torres-Nicolini A, Alvarez VA. Mycosinthetized Ag, CuO and ZnO nanoparticles from a promising Trichoderma harzianum strain and their antifungal potential against important phytopathogens. Sci Rep. 2020;10(1):20499. Published 2020 Nov 24. doi:10.1038/s41598-020-77294-6

DESARROLLO DE COMPOSITES Ag-Ti₂AIN PARA USO EN APLICACIONES DE CONTACTO ELÉCTRICO MEDIANTE MÉTODOS PULVIMETALÚRGICOS

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Ninette Sepúlveda ^{(1)*}, Diego Muranda ⁽¹⁾, Felipe González ⁽¹⁾, Augusto Figueroa ⁽¹⁾, Daniel González ⁽¹⁾, Christopher Salvo⁽²⁾, Danny Guzmán ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Ingeniería en Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad de Atacama, Copiapó, Chile. ⁽²⁾ Departamento de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad del Bío-Bío, Collao 1202, Concepción, Chile.

*Correo Electrónico (Ninette Sepúlveda): ninette.sepulveda.13@alumnos.uda.cl

1. RESUMEN

Actualmente, uno de los dispositivos más empleado en los diferentes sectores industriales son los contactores eléctricos, cuya función es abrir y cerrar circuitos eléctricos, permitiendo la automatización y control a distancia de diferentes procesos. Los composites Ag-CdO son los materiales más utilizados a nivel mundial en este tipo de aplicaciones; sin embargo, el uso del Cd en equipos eléctricos y electrónicos ha sido restringido a nivel mundial dada su alta toxicidad para el medio ambiente y la salud humana [1]. Debido a lo anterior, en el último tiempo se ha intensificado la búsqueda de un sustituto que sea amigable con el medio ambiente y mantenga las propiedades eléctricas y mecánicas de los composites Ag-CdO [2].

Las fases MAX son carburos y nitruros hexagonales estratificados que tienen la fórmula general: Mn+1AXn, (MAX), donde n = 1 a 3, M es un metal de transición temprana, A es un elemento del grupo A y X es carbono y/o nitrógeno. Debido a su particular estructura y tipo de enlace, estas fases poseen una combinación única de propiedades que son características tanto de los materiales cerámicos como metálicos. En este sentido, las fases MAX presentan una buena conductividad eléctrica y térmica, alto punto de fusión, bajo coeficiente de expansión térmico y una elevada dureza [3].

Considerando las inusuales propiedades que presentan las fases MAX, el presente trabajo tuvo como objetivo estudiar la fabricación de un composite Ag- 10 % masa Ti2AlN mediante molienda y compactación en caliente para su utilización como material de contacto eléctrico, de modo de contribuir en la búsqueda de un sustituto para los materiales base Ag-CdO.

El proceso de molienda para la obtención de los polvos de Ag-10 % masa Ti2AlN (MAX) se llevó a cabo en un molino de bolas de alta energía Emax-Retsch bajo atmósfera de Ar durante 120 min. Se utilizó una relación de bolas/material de 20:1 con el fin de dispersar la fase Ti2AlN en la matriz de Ag. Para evitar la soldadura en frío se agregó 1% de ácido esteárico como agente de control de proceso. La sinterización de los polvos fue realizada mediante prensado en caliente en una matriz cilíndrica de grafito de 8 mm de diámetro interno bajo flujo de Ar, utilizando una presión constante de 42 MPa y una temperatura de 800 °C durante 2, 3 y 4 h. Las muestras fueron caracterizadas microestructuralmente mediante pruebas combinadas de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido. La densidad de las piezas sinterizadas fue obtenida utilizando el método de Arquímedes siguiendo las recomendaciones establecidas en la norma ASTM B962, mientras que su microdureza fue determinada de acuerdo a la norma ASTM E384. En cuanto a la conductividad eléctrica de las pastillas, esta fue medida mediante el método de inducción electromagnética según lo indicado en la norma ASTM E1004. Una vez determinado el tiempo óptimo de siterización, se sometieron las pastillas a ciclos de contacto eléctrico en una máquina de prueba de fabricación propia. Se aplicó una corriente de 35 A durante 5.000, 10.000, 15.000,



20.000 y 25.000 ciclos. Durante las pruebas se determinó la variación de masa y conductividad eléctrica de las piezas. Adicionalmente, se caracterizó la zona de erosionada mediante microscopía óptica. Finalmente, los resultados obtenidos fueron comparados con la respuesta de una pastilla comercial de Ag-CdO sometida al mismo régimen de trabajo.

Teniendo en cuenta los resultados de porosidad, conductividad eléctrica y microdureza se estableció que el tiempo óptimo de sinterización se encuentra entorno a las 3 h. A este tiempo se obtiene una porosidad menor a 1%, una conductividad eléctrica cercana al 12 % IACS y una dureza aproximada de 248 HV1.

Adicionalmente, se determinó que el proceso de sinterización promueve la desestabilización de la fase MAX a TiN y la aparición de nitruros de Ag $(AgNO_3)$.

Respecto a las pruebas comparativas de erosión por arco eléctrico, se estableció que el porcentaje de área dañando en la pastilla Ag-MAX es menor durante los primeros 15.000 ciclos de contacto en comparación a la pieza comercial de Ag-CdO (Figura 1). En relación a la variación de la conductividad y masa, se estableció que estas prácticamente no sufren alteraciones para ambos materiales bajo estudio (11,898 \pm 0,0714 % IASC y 0,00058 \pm 0,0005 g para la pastilla de Ag-MAX; 83,262 \pm 0,385 % IASC y 0,000571 \pm 0,0004 g para el material comercial Ag-CdO).

Basados en los resultados obtenido, se puede concluir que si bien el composite Ag-MAX posee una menor conductividad eléctrica en comparación a las pastillas comerciales Ag-CdO, ambos materiales presentan un comportamiento similar enfrentado a pruebas de contacto eléctrico bajo las condiciones ensayadas en este trabajo. Se recomienda en trabajos futuros optimizando el proceso de sinterización para evitar la descomposición de la fase MAX durante este proceso.

Agradecimientos: los autores agradecen al proyecto fondecyt N° 1200838 por financiar el desarrollo de esta investigación y a los proyectos fondequip EQUV-003 y EQM 130125 por facilitar los equipos de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, respectivamente. Por último, se agradece a la vicerrectoría de investigación y postgrado de la Universidad de Atacama por las becas de magister otorgadas.



Figura 1. Área erosionada de las pastillas Ag-MAX y Ag-CdO durante las pruebas contacto eléctrico.

2. REFERENCIAS

[1]. Directiva 2011/65/UE, d. p. (8 de Junio de 2011). Sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos.

[2]. Holm, R. (2013). Electric contacts: theory and application. Springer Science & Business Media.

[3]. Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Högberg, H., & Hultman, L. (2009). The Mn+1AXn phases: Materials science and thin-film processing.



(

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Erasmo Gámez-Espinosa⁽¹⁾, Katerine Igal⁽¹⁾, Guillermo Lopez⁽¹⁾, Leyanet Barberia-Roque⁽¹⁾, Mariela Fernández^(2,3), Cecilia Deyá^(1,4), Natalia Bellotti^{(1,5)*}

⁽¹⁾ Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CONICET, CICPBA, UNLP, Calle 52 e/121 y 122 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC) CONICET-CICPBA, Camino Parque Centenario 2499-2599, Gonnet, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Calle I y 47 B1900TAG, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

⁽⁴⁾ Facultad de ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Calle 1 y 47 B1900TAG, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

⁽⁵⁾ Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Av 122 y 60 B1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): n.bellotti@cidepint.ing.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

La extensión de la vida en servicio de los materiales estructurales es algo buscado especialmente por las pérdidas económicas y energéticas que implican las fallas prematuras [1]. En el marco de la búsqueda de una mayor sustentabilidad y menor daño al ambiente es que los sistemas protectores tienen un papel cada vez más importante. Sumado a esto, el mantenimiento de la higiene en ambientes de interior que busca prevenir la formación de biopelículas en paredes y techos con el objetivo de preservar un entorno más saludable para los habitantes es un tema intensamente estudiado [2]. Entre los materiales con potencialidades antimicrobianas se estudian aquellos a escala nano que pueden impartir su actividad en las superficies a proteger. En tal sentido, las nano-arcillas con modificantes de origen vegetal, lecitina de soja y aceites esenciales (AE), resultan promisorias para la formulación de recubrimientos antimicrobianos. El objetivo del presente trabajo fue obtener y caracterizar nano-arcillas con potencialidades antimicrobianas para su posterior aplicación en la formulación de recubrimientos.

En primer lugar, se evaluó la actividad antifúngica y antibacteriana de los AE de Thymus masticina (tomillo blanco) y Mentha sp. (menta) utilizando cepas de colección: Chaetomium globosum (Ku936228), Aspergillus versicolor (Mg725821), Cladosporium cladosporioides (MG731215) y Staphylococcus aureus (ATCC 6538). El método empleado fue el de macrodilución en medio sólido [3]. Las concentraciones evaluadas fueron 0,3, 0,6 y 1,2 mg/mL. En el caso de las cepas fúngicas, se inoculó 20 µL de una suspensión de 10⁵ esporas por mL en el centro de cada placa con MEA y se incubó por 12 días a 28°C. Se registró el crecimiento radial mediante la medición de los diámetros correspondientes. En el caso de la cepa bacteriana (S. aureus) se evaluó la disminución de la cantidad de unidades formadoras de colonia (UFC) en LB agarizado con distintas concentraciones de los aceites en estudio a 30°C por 24h a partir de un cultivo de 10⁶ UFC/mL. Para la modificación de la arcilla se empleó un surfactante natural como la lecitina de soja (LS). La nano-arcilla (Mt-SL) fue obtenida mediante el intercambio de una montmorillonita (Mt) de Río Negro (Argentina) con LS en etanol/agua (2:1) ajustando el pH a 2,3 y con una relación SL:Mt de 0,33:1 [4]. El AE que presentó mayor actividad antimicrobiana (T. masticina) fue seleccionado para ser incorporado en distintas concentraciones (20% v 40%) en la nano-arcilla, obteniéndose los productos T20 y T40, respectivamente. La evaluación de la actividad antimicrobiana de las nano-arcillas se realizó mediante el ensayo de difusión en agar (Kirvy-Bauer) utilizando las mismas cepas que en el ensayo anterior y ajustando el inóculo en



C

forma similar [3]. En cada placa inoculada se realizaron hoyos con un sacabocado estéril en los cuales se depositaron 20 mg de cada muestra con los controles correspondientes. El ensayo se realizó por triplicado, las placas fueron incubadas 48h a 28°C (cepas fúngicas) y 24h a 30°C (cepa bacteriana). Al finalizar el ensayo se midieron los halos de inhibición en caso de haberlos, se realizaron observaciones mediante microscopio estereoscópico y se tomaron registros fotográficos. Además, las arcillas fueron caracterizadas mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), potencial z (Pz) y difracción de rayos x (DRX).

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

El AE de T. masticina exhibió un amplio espectro de actividad antimicrobiana y eficacia a concentraciones más bajas que el AE de Mentha sp., logrando el 100% de inhibición frente a las 4 cepas en el rango de concentraciones evaluadas. Luego al ser incorporado en la nano-arcilla, T40 a diferencia de T20, logró impartir su actividad antimicrobiana en el material según los resultados obtenidos en el ensayo de difusión en agar frente a las 4 cepas en estudio como se muestra en la Figura 1. A partir de la caracterización de las arcillas se pudo determinar que la LS y el AE fueron incorporados al mineral modificado según muestra el TGA siendo 15,1% y 18,2% la pérdida de peso asociada a la fracción orgánica para T20 y T40, respectivamente. Los espectros FTIR de T20 y T40 muestran la aparición de picos (2925, 2858 y 1711 cm-¹) correspondientes a la fracción orgánica (C-C y C=0) que no se observan en el espectro de Mt. Por DRX se evidenció que el AE podría incorporarse en el espacio interlaminar de la arcilla, otorgándole mayor estabilidad al sistema. Por otro lado, el Pz mostró que la superficie externa de la nano-arcilla puede contener AE, dado que los valores de T20 y T40 tienden a ser menos negativos que en el control (Mt, -34.24 mV) con valores de -17.14 y -27.17 mV, respectivamente.

En una siguiente etapa se prevé integrar T40 en la formulación de pinturas funcionales con potencialidades antimicrobianas.



Figura 1. Registros fotográficos del ensayo de difusión en agar con las nano-arcillas.

2. REFERENCIAS

1. Petrone, G., Behaviour of fibre-reinforced honeycomb core under low velocity impact loading. Composite Structures, 2013. 100(0): p. 356-362.

2. M. F. Ashby, A.G.E., N. A. Fleck, L. J. Gibson, J. W. Hutchinson, and H. N. G. Wadley, Metal foams: a design guide. Butterworth-Heinemann, Boston MA, 2000.

3. Allen, H.G., Analysis and Design of Structural Sandwich Panels. Pergamon Press, Oxford, 1969.



EXTRACTO DE ORÉGANO COMO POSIBLE INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DEL ACERO DE CONSTRUCCIÓN

Natalia Delbianco ^{1(1,2)}, Daniel Flamini ^{2 (3)}, Rocío Peralta Ring ³⁽²⁾, Carla Priano ⁴⁽²⁾

⁽¹⁾ CONICET, Camino de la Carrindanga km. 7, 8000 Bahía Blanca, Argentina.
⁽²⁾ Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.
⁽³⁾ Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): delbianconati@gmail.com

1. RESUMEN

El ingreso de cloruros en la matriz del hormigón es la patología más frecuente en estructuras emplazadas en un ambiente marino. Los iones cloruro afectan la durabilidad del hormigón armado ya que atacan la capa protectora de las barras de refuerzo que las protege de la corrosión. Esta situación es problemática debido a que conduce a grandes pérdidas económica, de recursos y de seguridad estructural. El uso de aditivos que mejoran este aspecto es empleado desde hace décadas con buenos resultados, pero los más utilizados como, por ejemplo, los nitritos resultaron ser tóxicos para el ambiente y el ser humano [1]. Para superar estos inconvenientes, se han propuesto nuevas tecnologías, entre ellas, el uso de extracto de plantas como inhibidores de la corrosión. En las últimas décadas, se ha puesto especial énfasis en este tipo de tecnología sustentable debido a varias ventajas como su bajo costo, alta disponibilidad, no tóxico para el ambiente y, lo más importante, su potencial uso como inhibidor de la corrosión [2, 3]. En base a esta línea de investigación, se ha propuesto estudiar las propiedades inhibidoras de corrosión del extracto acuoso de orégano en forma liofilizada añadido a una solución simulada de poros para representar la situación del acero embebido en hormigón con y sin la incorporación de iones cloruro. Además, se consideró el efecto del extracto sobre la superficie del acero como tratamiento previo a la posterior exposición al medio corrosivo.

Se analizaron diferentes variables, tales como el potencial de corrosión, la densidad de corriente de corrosión y la resistencia de polarización. Se pudieron observar marcadas diferencias tanto en el comportamiento de los aceros con y sin el tratamiento previo como así también a la respuesta de dicho acero a las exposiciones antes planteadas.



2. REFERENCIAS

1. Limco R., Bacosa H., Lubguban A., Buluran J., Morinda citrifolia (Noni) leaf extract as corrosion inhibitor for steel-reinforced concrete in saline environment. International Journal of Environmental Science and Technology, 2020. 17: p. 4531–4540. 2. Al-Akhras N., Mashaqbeh Y., Potential use of eucalyptus leaves as green corrosion inhibitor of steel reinforcement. Journal of Building Engineering, 2021. 35: 101848.

3. Tejeda Benítez L. et al., Plant extracts used as corrosion inhibitors. Informador Técnico, 2014. 78(2): p. 155-164



Natalia Suárez^{(1)*}, Cristina Inalbon⁽²⁾, Camilo Meyer⁽¹⁾, Silvina Regenhardt⁽¹⁾, Hernán Duarte⁽¹⁾, Miguel Zanuttini⁽²⁾, Alberto Marchi⁽¹⁾

 ⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, CONICET, Colectora Ruta Nacional 168, Km 0, Paraje El Pozo, (3000) Santa Fe, Argentina.
⁽²⁾ Instituto de Tecnología Celulósica (ITC), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2654, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): nsuarez@fiq.unl.edu.ar

1. RESUMEN

Materiales como los compositos de madera y plástico (wood plastic composite - WPC), MDF, aglomerados, etc. han ganado popularidad gracias a propiedades como alta durabilidad, bajo mantenimiento, rigidez y resistencia mecánica aceptables, resistencia al deterioro biológico, precios inferiores comparados con materiales de uso similar etc. [1]. Los polímeros utilizados en estos compositos son de origen sintético: termoplásticos como PP, PE, PVC en el caso de los WPC y resinas de urea-formaldehído o fenol-formaldehído para los tableros de partículas y fibras. Esta situación provoca cierta preocupación relacionada con la disposición final de los compositos, ya que estos polímeros sintéticos son muy poco biodegradables [2].

En este trabajo se desarrollaron biocompositos denominados WBPC (wood bioplastic composite), donde tanto la matriz como el refuerzo se obtienen de recursos renovables y son biodegradables. Además, los materiales empleados provienen de residuos o sub-productos de bajo valor comercial de algunas industrias de la región litoral argentina. Particularmente, se utilizó aserrín de madera (AM) y excedentes de harina de soja (HS), procedentes de las industrias maderera y aceitera, respectivamente.

De la HS, se extrajeron las proteínas que constituirán la matriz bioplástica. En una primera etapa, la HS se trató con solución acuosa de NaOH a 60°C durante 45 min. Posteriormente, la suspensión obtenida se filtró para recuperar el líquido sobrenadante, al cual se le adicionó HCl(dis) hasta alcanzar el punto isoeléctrico de las proteínas [3]. Por último, y mediante sucesivas etapas de concentración a baja temperatura, se obtuvo un aislado de proteína de soja (soy protein isolate - SPI). Al SPI obtenido se le adicionó una solución de glutaraldehído al 50% (GTA) en el rango 0-1 g GTA por g SPI y luego, a esta mezcla, se le agregó el AM en relaciones SPI/AM entre 20/80 y 65/35. Los biocompositos se prepararon a partir de estas mezclas utilizando una prensa hidráulica calefaccionada, manteniendo una presión de 70 bar y una temperatura de 120 °C por 30 minutos, calentando desde temperatura ambiente con una rampa de 2,5 °C/min. Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante ensayos de flexión, dureza, absorción e hinchamiento en agua, según norma internacional ASTM D1037-99, y por microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, se analizó cualitativamente la degradación de estas muestras en contacto con el ambiente. Finalmente, se estudió la reacción de entrecruzamiento por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Se obtuvieron WBPC con densidades entre 750 y 900 kg/m³. Se determinó que un alto porcentaje de fibras (AM) y un porcentaje intermedio de entrecruzante, entre 0,19 y 0,38 g GTA/g SPI, contribuyen a alcanzar un grado de entrecruzamiento óptimo, obteniéndose los máximos valores de dureza (5720 ± 330 N) y módulo de elasticidad (2631 ± 100 MPa) en estos biocompositos. Tanto



las propiedades mecánicas como la absorción e hinchamiento en agua de los WBPCs son intermedios entre los valores normalizados para tableros de partículas (IRAM 9723-2) y para MDF (IRAM 9723-3). Se destaca que los WBPCs preparados recuperan sus dimensiones originales luego de la inmersión en agua y posterior secado, lo cual no ocurre con el MDF, el cual se deforma irreversiblemente durante el proceso. Esto puede deberse a que la estructura del MDF es más abierta que la de los WBPCs, según lo observado por SEM (no mostrado en este trabajo). Por otro lado, se estableció que un alto contenido de GTA, entre 0,5 y 1 g GTA/g SPI, mejora la resistencia de los WBPCs al ataque biológico, ya que no se visualizaron signos de daños luego de 5 meses de exposición al ambiente, como pérdida del material o desarrollo de hongos (Figura 1). Esto se atribuye a la presencia de exceso de GTA sin reaccionar, corroborado por FTIR, cuyo efecto biocida protege al biocomposito [4]. Sin embargo, las propiedades mecánicas de los WBPCs con relaciones GTA/SPI 0,5 resultaron inferiores.

Los biocompositos obtenidos en este trabajo presentan ventajas medioambientales y ecológicas respecto de los compositos convencionales. Su buen acabado superficial y propiedades mecánicas motivan a continuar con el desarrollo de los mismos para satisfacer los requerimientos establecidos en normas, necesarios para las aplicaciones como tableros basados en madera.



Figura 1. Efecto de la exposición a la intemperie de muestras de biocompositos con relación SPI/AM=20/80. A. 0,19 g GTA/ g SPI – tiempo cero. B. 0,19 g GTA/ g SPI – Mes 5. C. 0,5g GTA/ g SPI – tiempo cero. D. 0,5 g GTA/ g SPI – Mes 5.

2. REFERENCIAS

1. El-Haggar, S. M. and Kamel, M. A., Wood Plastic Composites. Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials. Pavla Těšinova, IntechOpen, 2011.

2. Mitra, B., Environment Friendly Composite Materials: Biocomposites and Green Composites. Defence Science Journal, 2014. 64(3): p. 244-261.

3. L'hocine, L., Boye, J. I., and Arcand, Y., Composition and Functional Properties of Soy Protein Isolates Prepared Using Alternative Defatting and Extraction Procedures. Journal of Food Science, 2006. 71(3): p. 137-145.

4. T. R. Bott., The Use of Additives to Mitigate Fouling. In Fouling of Heat Exchangers. Elsevier Science, Amsterdam, 1995.

MICELIO Y RESIDUOS CÍTRICOS: UNA ALTERNATIVA SUSTENTABLE PARA LA ELABORACIÓN DE COMPONENTES CONSTRUCTIVOS

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Natalia Fernandez⁽¹⁾, Ana V. Basso^{(2)*}, Rosana Gaggino⁽¹⁾, Jerónimo Kreiker⁽¹⁾, Maria Josefina Positieri⁽³⁾, Alejandra Omarini⁽²⁾, Julio Zygadlo⁽²⁾

⁽¹⁾ Centro Experimental de la Vivienda Económica (CEVE AVE-CONICET), Igualdad 3585, Villa Siburu, Córdoba, Argentina.

⁽²⁾ Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal (IMBIV-CONICET), Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 1666, Córdoba, Argentina.

⁽³⁾ Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad (CINTEMAC), Universidad Tecnológica Nacional, Regional Córdoba, M. M. López esq. Cruz Roja Argentina, Córdoba, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): abasso@unc.edu.ar

1. RESUMEN

El modelo de consumo actual nos enfrenta a dos grandes contradicciones: el agotamiento de recursos y el aumento de residuos [1]. En el área de la construcción, los materiales tradicionales predominantes son obtenidos a base de recursos no renovables. Una alternativa al uso de plásticos sintéticos son los materiales cultivados a base de micelio de hongos [2]. Por otro lado, uno de los residuos agrícolas más abundantes en la Argentina son las cáscaras de cítricos [3]. Los objetivos de este trabajo son; utilizar residuos de la industria citrícola para el cultivo y obtención de materiales biobasados; y caracterizar sus propiedades físicas en pos de evaluar el potencial uso como material constructivo. Para ello, se utilizaron diferentes porcentajes, siendo 25-65%, 50-40% y 75-15% de cáscaras-cartón con 10% de semilla miceliada de Pleurotus ostreatus. Las mezclas se incubaron en moldes en condiciones ambientales controladas de 25°C y 80% de humedad durante 30 días. Luego, se desmoldaron y deshidrataron en estufa a 80°C hasta alcanzar sequedad total. Se obtuvieron placas prismáticas livianas. Dadas estas características, podrían usarse en reemplazo de materiales derivados del petróleo como por ejemplo el poliestireno expandido (EPS). Las densidades resultantes respecto a ese material aislante fueron, cinco veces mayor al de EPS-alta densidad y veinte veces mayor al de EPS-baja densidad. Se determinó que el porcentaje de contracción por secado en las formulaciones con cáscara de naranja fue entre el 28 y el 42%, mientras que, para cáscara de limón, fue de 7 a 32%. En conclusión, estos residuos cítricos incorporados a mezclas lignocelulósicas y utilizados como sustrato, son adecuados para promover el crecimiento del micelio y obtener materiales biobasados.

Las placas resultantes podrían ser atractivas para el desarrollo de componentes constructivos con aplicación aislante para paneles de cerramiento o cubiertas en viviendas, galpones o silos.



Fotografías correspondientes a las placas de material biobasado obtenidas a partir de residuos cítricos, cartón y micelio de Pleurotus ostreatus. Izq) Probeta en molde. Der) Probeta desmoldada.

2. REFERENCIAS

1. Coma, M., Martinez-Hernandez, E., Abeln, F., Raikova, S., Donnelly, J., Arnot, T. C., ... & Chuck, C. J. (2017). Organic waste as a sustainable feedstock for platform chemicals. Faraday discussions, 202, 175-195.

2. Elsacker, E., Vandelook, S., Brancart, J., Peeters, E., & De Laet, L. (2019). Mechanical, physical and chemical characterisation of mycelium-based composites with different types of lignocellulosic substrates. PLoS One, 14(7), e0213954.

3. FAO. Citrus Fruit Fresh and Processed Statistical Bulletin 2016; FAO: Rome, Italy, 2017.



Rodrigo Ariel Demoor^{(1)*}, Juan Pablo Tomba⁽¹⁾

(1) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: rodrigo demoor@hotmail.com

1. RESUMEN

Los materiales con propiedades de barrera controlada presentan una gran demanda en mercados relacionados al embalaje, envases contenedores de alimentos y sustancias orgánicas, recubrimientos protectores; y hasta en la industria farmacéutica en aplicaciones donde se busca la liberación controlada de sustancias. Los materiales poliméricos son muy utilizados para este fin por su excelente relación costo/funcionalidad. Sin embargo, sus propiedades de barrera a gases como H₂O, O₂ y/o compuestos orgánicos no son suficientes. Se demostró que el agregado de nanomateriales como arcillas o grafeno en pequeños porcentajes generan disminuciones considerables en la difusividad de dichas sustancias a través del polímero, ya que actúan como obstáculos para la difusión [1].Por otro lado, es de gran interés reducir la acumulación de desechos plásticos no degradables por su impacto negativo en el medio ambiente. En ese sentido, la utilización de polímeros biodegradables en aplicaciones de embalaje y empaquetado ha impulsado enormemente la investigación en ese campo [2]. En este trabajo se estudian los resultados de diferentes ensayos de caracterización y permeabilidad realizados sobre las mezclas del polímero biodegradable Policaprolactona (PCL) cargadas. Como obstáculos se utilizaron dos arcillas, una nacional comercial sin modificar (SM) y otra modificada con Cloruro de Benzalconio (CBK) en nuestro laboratorio y grafeno. Se analizó la influencia de las nanoarcillas en la matriz polimérica, en que grado disminuye su permeabilidad y se evaluó si alguna de las propiedades restantes se ven comprometidas. Se aplicó un especial énfasis en buscar la conexión entre la estructura del material y la reducción de la permeabilidad, con el fin de poder predecir el comportamiento de futuras mezclas. En la Figura 1 se muestra como el agregado de pequeños porcentajes de arcillas y grafeno en PCL reducen la permeabilidad relativa del polímero, donde además se observa la presencia de un valor umbral a partir del cual la permeabilidad permanece constante por más que se le agreguen porcentajes de carga cada vez más grande. Esta observación coincide con los resultados de FTIR, donde se estudia el desplazamiento del pico carbonilo [3]. Estos desplazamientos se producen al aumentar el área efectiva de contacto matriz-carga, y por lo que se observa en ensayos preliminares, el pico se desplaza a valores mayores para porcentajes de carga muy bajos y luego permanece constante. Ambos fenómenos podrían indicar que las nanopartículas se aglomeran fácilmente.



Figura 1. Permeabilidad relativa de vapor de agua en función del porcentaje de nanopartículas agregadas.

2. REFERENCIAS

- 1. Dondero, M., Tomba, J. P., Cisilino, A. P. Journal of Membrane Science, 2016, 514, 95-104.
- 2. Garavand, F., Milad, R., Razavi, S. H. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 104, 678-707.
- 3. Ollier, R.P., Lafranconi, M. R., Alvarez V. A., Ludueña L. N. Advanced Materials Letters, 2018, 11, 796-804.



Francisco Iuliano⁽¹⁾, Vera Alvarez⁽¹⁾, Jimena Gonzalez⁽¹⁾ y Romina Ollier^{(1)*}

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: rominaollier@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La contaminación y degradación del medio acuático por la presencia de muchos compuestos nocivos es una de las principales preocupaciones mundiales de nuestra sociedad. En particular, los efluentes industriales contendiendo los desechos orgánicos e inorgánicos, como iones de metales pesados, colorantes, agroquímicos, etc., representan un riesgo considerable para los ecosistemas y las fuentes de agua potable.

La utilización de pesticidas durante actividades agrícolas cumple un papel importante en la inducción de la productividad de los cultivos objetivo. Diferentes agroquímicos, como el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 D), son ampliamente utilizados por los agricultores por su bajo precio y su efectividad frente a plagas, malezas y enfermedades. Sin embargo, estas sustancias generan impactos tóxicos y peligrosos para el medio ambiente, y tienen altas propiedades de penetración en el perfil del suelo hasta contaminar aguas subterráneas [1]. Entre las metodologías más efectivas y simples para eliminar contaminantes de los sistemas acuosos se halla la adsorción debido a que es versátil y de bajo costo.

El coste ambiental de la sociedad de consumo, ha llevado a los investigadores y tecnólogos a fomentar el desarrollo de nuevos productos ecológicamente amigables con materias primas de origen natural e inocuas.

Las arcillas son minerales naturales económicos y abundantes en la naturaleza, constituidos fundamentalmente por aluminosilicatos laminares [2]. Estos nanomateriales son una alternativa viable para utilizarse en la adsorción de contaminantes ya que poseen una extraordinaria versatilidad debido a sus propiedades fisicoquímicas, texturales y mecánicas, Se ha reportado que la capacidad de adsorción de las arcillas se puede modificar de acuerdo a la naturaleza del contaminante en cuestión mediante diversos procedimientos como la intercalación de sustancias orgánicas, inorgánicas u órgano-metálicas, por tratamientos térmicos o ácidos [2]. No obstante, debido al tamaño de partícula (<2 μ m) la recuperación, regeneración y reutilización de las arcillas una vez usadas constituye un proceso tedioso que requiere ser optimizado.

Las investigaciones más recientes persiguen como objetivo el desarrollo de nuevos adsorbentes híbridos multifuncionales basados, por ejemplo, en polímeros y arcillas para la remoción de contaminantes, especialmente aquellos presentes en sistemas acuosos [3]. La encapsulación de partículas nanométricas en hidrogeles de material polimérico poroso para conducir a la generación de adsorbentes prácticos y efectivos resulta una alternativa muy promisoria. La matriz polimérica brinda una estructura porosa y resistente, permitiendo una fácil manipulación y reutilización en procesos de remediación en batch y evitando la fuga de las pequeñas partículas en el caso de procesos en columnas. Concretamente, los hidrogeles son redes entrecruzadas poliméricas con alta capacidad de absorción de agua. Estos materiales presentan grupos hidrofílicos que les permiten absorber agua y fluidos acuosos, resultando en el hinchamiento de

los mismos.

Los polisacáridos, de naturaleza hidrofílica, son candidatos ideales para la preparación de hidrogeles ecológicamente amigables [2]. Entre ellos, el alginato de sodio (Alg) es un polisacárido natural obtenido a partir de residuos de algas pardas. Contiene grupos carboxilo libres, pudiendo así reaccionar con muchos cationes divalentes y trivalentes, como Ca⁺² y Fe⁺³, para producir geles estables [4]. La carboximetilcelulosa (CMC) es un polisacárido aniónico derivado de la celulosa, que contiene grupos carboxilo e hidroxilo y puede producir hidrogeles con una estructura reticulada en 3D mediante la coordinación con cationes multivalentes, como Fe⁺³ y Al⁺³ [5].

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

En este trabajo, primero se obtuvieron y caracterizaron distintas bentonitas modificadas químicamente y se evaluó la capacidad de remoción del 2.4-D en sistemas acuosos simulados. Luego, se prepararon perlas nanocompuestas conteniendo CMC, Alg y la bentonita con mejor capacidad de remoción del pesticida. Se empleó la técnica de gelación iónica para producir el entrecruzamiento físico de los polímeros [6] y se optimizaron distintas condiciones de obtención de los hidrogeles: formulación química (concentración de polímeros, cantidad de arcilla), tipo y concentración del ion entrecruzante y método de conservación de las perlas. Los materiales obtenidos se caracterizaron físico-química, morfológica y térmicamente. Los resultados evidenciaron la formación de perlas esféricas macroporosas con propiedades fuertemente dependientes de las condiciones de preparación empleadas. Luego, se evaluó el desempeño de los materiales como adsorbentes de 2,4-D mediante ensayos de remoción en batch y se analizaron distintas variables como concentración de contaminante, relación adsorbente/solución y tiempo de contacto. La modificación de la bentonita con una sal de alquilamonio permitió incrementar notablemente la capacidad de remoción de 2,4-D, lo que se atribuyó a una mayor afinidad entre el adsorbente y el contaminante. Por otro lado, los hidrogeles nanocompuestos presentaron diferentes capacidades de remoción, dependientes de los parámetros de obtención empleados. Los resultados obtenidos hasta el momento son promisorios y permiten avanzar en el desarrollo de tecnologías eco-amigables para la eliminación de pesticidas de uso masivo en medios acuosos.

2. REFERENCIAS

1. Sanchez L.M.; Ollier, R.P.; Anderson Espirito S.P.; Fernandes Fraceto L.; Alvarez, V. Pesticide removal from industrial effluents using biopolymeric materials. Biopolymer Membranes and Films. Health, Food, Environment, and Energy Applications. Elsevier, 2020.

2. Biswas, B., Warr, L.N., Hilder, E.F., Goswami, N., Rahman, M.M., Churchman, J.G., Vasilev, K., Pan, G., Naidu, R., 2019. 3. Orta, M. del M., Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Medina-Carrasco, S., Alonso, E. Biopolymer-clay nanocomposites as novel and ecofriendly adsorbents for environmental remediation, 2020. Appl. Clay Sci. 198: p. 105838.

4. Ren, H., Gao, Z., Wu, D., Jiang, J., Sun, Y., Luo, C., 2016. Efficient Pb(II) removal using sodium alginate–carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism. Carbohydr. Polym. 137: p. 402–409.

5. Benhalima, T., Ferfera-Harrar, H., 2019. Eco-friendly porous carboxymethyl cellulose/dextran sulfate composite beads as reusable and efficient adsorbents of cationic dye methylene blue. Int. J. Biol. Macromol. 132: p. 126–141.

6. Baigorria, E., Cano, L.A., Sanchez, L.M., Alvarez, V.A., Ollier, R.P., 2020b. Bentonite-composite polyvinyl alcohol/alginate hydrogel beads: Preparation, characterization and their use as arsenic removal devices. Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 14, 100364.



DESARROLLO DE ADSORBENTES BASADOS EN BIOPOLÍMEROS Y BENTONITA PARA REMOVER ANTIBIÓTICOS A PARTIR DE SISTEMAS ACUOSOS CONTAMINADOS

Malena Garro^{(1),} Vera Alvarez^{(1),} Jimena Gonzalez⁽¹⁾ y Romina Ollier^{(1)*}

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: rominaollier@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Actualmente se sabe que en fuentes de abastecimiento de agua, aguas subterráneas e incluso en agua potable se pueden hallar sustancias que conforman un grupo especial denominado "contaminantes emergentes". En esta categoría comprende una amplia gama de sustancias tanto naturales como sintéticas, con distintas propiedades fisicoquímicas y biológicas, incluyendo pesticidas, productos de la industria cosmética, de limpieza del hogar, hormonas, esteroides, drogas lícitas e ilícitas, entre otras (1).

Concretamente, la ciprofloxacina (CIP) es un importante antibiótico de fluoroquinolona empleado masivamente para el tratamiento de enfermedades humanas y animales. La presencia de este compuesto puede causar problemas ambientales y riesgos para la salud humana (2), por lo que, existe la necesidad de una tecnología simple y de bajo para su eliminación del agua.

En particular, la adsorción se considera como uno de los tratamientos de agua más prometedores y versátiles debido a la facilidad de operación y la disponibilidad de numerosos materiales adsorbentes de distinta naturaleza (3). Las arcillas son minerales naturalmente abundantes, económicos, y poseen propiedades fisicoquímicas muy versátiles por lo que representan una alternativa interesante para el desarrollo de materiales adsorbentes. Estos nanomateriales son constituyentes principales de los suelos, dentro de los cuales las bentonitas se encuentran entre los más ampliamente utilizados como adsorbentes de compuestos orgánicos e inorgánicos debido a su composición y propiedades. Actualmente se han reportado sistemas nanocompuestos basados en polímeros y arcillas para la remoción de contaminantes, especialmente aquellos presentes en sistemas acuosos (4). En estos sistemas la matriz polimérica otorga estructura porosa y resistente, permitiendo una fácil manipulación y reutilización en procesos de remediación y previniendo la fuga de partículas del sistema de adsorción.

Los biopolímeros son candidatos promisorios para ser utilizados como matrices en la preparación de hidrogeles nanocompuestos. Entre ellos, el quitosano (Qs), un biopolímero que es producido por la desacetilación de la quitina que es un polisacárido abundante en el exoesqueleto de los invertebrados marinos y terrestres, se ha convertido en una alternativa prometedora para múltiples aplicaciones debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad y bioactividad (5). El alginato de sodio (Alg) también es un polisacárido natural y es obtenido a partir de residuos de algas pardas (6). La pectina es una mezcla compleja de polisacáridos naturales que constituye aproximadamente un tercio de las paredes celulares de las plantas superiores y se extrae de cáscaras de cítricos y de pulpa de manzana. En pH neutro las cadenas de este polisacárido se encuentran cargadas negativamente (7).

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo consistió en el desarrollo de eco-hidrogeles nanocompuestos y su aplicación en la remoción de CIP de sistemas acuosos. Se prepararon perlas



micrométricas constituidas por Qs, Alg, Pec y una bentonita originaria de Neuquén, combinando técnicas de gelación iónica y formación de complejos polielectrolitos para lograr el entrecruzamiento físico de las cadenas biopoliméricas. Se realizó una caracterización morfológica, físico-química y térmica de las perlas y se exploró el potencial de cada uno de los materiales desarrollados en la remoción de CIP. Para ello se analizó el efecto de distintas variables, como concentración de CIP, relación adsorbente/solución y tiempo de contacto, en la efectividad de remoción del contaminante.

2. REFERENCIAS

treatment: a review on processes and environmental performances assessment. J. Clean. Prod. 197, 1210–1221

5. Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., 2012. Chitosan-clay bio-nanocomposites. Environ. Silic. Nano-Biocomposites 365–391.

6. Ren, H., Gao, Z., Wu, D., Jiang, J., Sun, Y., Luo, C., 2016. Efficient Pb(II) removal using sodium alginate–carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism. Carbohydr. Polym. 137, 402–409

7. Maciel, V. B. V., Yoshida, C. M., & Franco, T. T. (2015). Chitosan/pectin polyelectrolyte complex as a pH indicator. Carbohydrate polymers, 132, 537-545.

^{1.} Ollier, R.P., Villanueva, M.E., Copello, G.J., Alvarez, V.A., Sanchez, L.M., 2020. Engineered Nanomaterials for Emerging Contaminant Removal from Wastewater, in: Kharissova, O.V., Martínez, L.M.T., Kharisov, B.I. (Eds.), Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications. Springer International Publishing, pp. 1–22. 2. Teodosiu, C., Gilca, A.-F., Barjoveanu, G., Fiore, S., 2018. Emerging pollutants removal through advanced drinking water

^{3.} Ismadji, S., Soetaredjo, F.E., Ayucitra, A., 2015. Clay Materials for Environmental Remediation, SpringerBriefs in Molecular Science. Springer International Publishing, Cham.

^{4.} Orta, M. del M., Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Medina-Carrasco, S., Alonso, E. Biopolymer-clay nanocomposites as novel and ecofriendly adsorbents for environmental remediation, 2020. Appl. Clay Sci. 198: p. 105838.

NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE MESOPOROSA CON COMPUESTOS NATURALES: EFECTO ALGUICIDA EN PINTURAS DE BASE ACUOSA.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Silvia E. Rastelli^(1,2), Mariana Revuelta^(1,3), Fernando J. Bengoa^(3,4), Camila M. Clemente⁽⁵⁾, Ayelen Inda⁽⁵⁾, Soledad Ravetti^(6,7), Sandra G. Gómez de Saravia^{(1,2)*}, Marisa R. Viera^(1,3)

⁽¹⁾Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CIC-CONICET-UNLP, Bs. As., Argentina.

³⁾ Facultad de Ciencias Exactas (UNLP) Bs. As., Argentina.

⁽⁴⁾ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), CONICET-UNLP, Bs. As., Argentina.

⁽⁵⁾ Instituto Académico Pedagógico de Ciencias Básicas y Aplicadas (UNVM), Cba., Argentina

⁽⁶⁾ Centro de Investigaciones y Transferencia de Villa María (CITVM), CONICET, Cba., Argentina.

⁽⁷⁾ Instituto Académico Pedagógico de Ciencias Humanas (UNVM), Cba., Argentina.

Facultad de Ingeniería (UNLP) Bs. As., Argentina.

*Autor de contacto: s.gomez@cidepint.ing.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

El biodeterioro es un proceso que implica alteraciones de las propiedades físico-químicas, mecánicas y estéticas de los materiales por acción de organismos vivos. Para combatirlo, usualmente, se emplean pinturas y recubrimientos que incorporan biocidas en su formulación. Ultimamente, ha cobrado interés el uso de compuestos de origen natural para este fin, siendo una alternativa para reducir los efectos adversos sobre el ambiente, ya que exhiben menor toxicidad que los biocidas tradicionales [1]. Estos compuestos presentan características (volatilidad, sensibilidad al oxígeno, luz, humedad, calor) que podrían perjudicar su aplicabilidad. La tecnología de recubrimiento basada en la incorporación de micro-nano contenedores ha surgido como una estrategia en el avance de materiales funcionales. En este caso, la encapsulación protege a los compuestos de la degradación y permite el control adecuado de su liberación, prolongando así la duración del efecto biocida. Las nanopartículas mesoporosas (MCM-41) pertenecen a la familia de los silicatos y poseen excepcionales propiedades físico-químicas como resistencia mecánica, estabilidad química y biocompatibilidad, ideales para los procesos de absorción de moléculas bioactivas. El objetivo de este trabajo fue evaluar las MCM-41 como soportes de compuestos naturales de origen vegetal (con reconocidas propiedades biocidas) para el desarrollo de pinturas alguicidas de base acuosa. Los compuestos utilizados fueron: aceite esencial de ajedrea (Satureja montana L.), carvacrol, timol y mentol. Asimismo, como estrategia para mejorar algunas propiedades del mentol, se sintetizaron una serie de nuevos derivados[2]. Dicha síntesis se llevó a cabo en dos etapas: en primer lugar, la reacción de mentol con N,Ncarbonildiimidazol bajo atmósfera de nitrógeno en diclorometano y luego, la reacción del intermediario formado con los alcoholes seleccionados. Uno de los derivados sintetizados, el mentol-propanol también fue utilizado en este trabajo. Las MCM-41 se sintetizaron usando ligandos de silicatos como precursores inorgánicos hidrolíticos y tensioactivos como especies porógenas [3]. La carga de los compuestos naturales en MCM-41 se realizó por impregnación y posterior adsorción de vapor en un vial herméticamente cerrado incubado a 40 °C durante 24 h. Se formuló una pintura de base acuosa, de la cual una porción se mantuvo sin nanopartículas ni compuestos naturales (control), en otra se agregaron las nanopartículas sin impregnar al 2% p/p (control-MCM), en otras porciones se agregaron por separado los biocidas libres al 2% p/p y, finalmente, en otras porciones, se incorporaron las nanopartículas impregnadas con cada uno de los compuestos (separadamente) al 2% p/p.



Todas las pinturas se aplicaron sobre papeles de filtro de 28 x 28 mm, se secaron a temperatura ambiente durante 15 días (curado) y luego se esterilizaron con luz UV (30 min. de cada lado). Cada papel se inoculó con una suspensión del alga Scenedesmus vacuolatus en forma de spray (\approx 9,6 105 algas.ml⁻¹). Se colocaron 3 papeles de cada pintura en placas de Petri con agar BG11 y se incubaron a 25 °C con fotoperíodo de 16h/8h (luz/oscuridad) durante 30 días, por duplicado. Al finalizar el ensayo, el crecimiento algal sobre los papeles pintados se evaluó según el porcentaje de cobertura del crecimiento sobre la superficie siguiendo la norma ASTM D5589 [4]. Además, se realizaron observaciones mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de epifluorescencia (Mep). Como fue de esperar, sobre la pintura "control" se observó un crecimiento algal elevado. Por su parte, la pintura "control-MCM" mostró un menor crecimiento algal, lo que podría indicar un cierto efecto inhibidor intrínseco de las nanopartículas mesoporosas. Las pinturas con los compuestos incorporados presentaron diferentes grados de inhibición del crecimiento algal, observándose, en general, un mayor efecto inhibidor cuando estos compuestos se incorporaron absorbidos en las MCM. Esto indicaría la capacidad protectora del contenedor sobre la sustancia bioactiva y, que las nanopartículas de sílice mesoporosa podrían ser una alternativa para mejorar la eficiencia de los compuestos naturales con propiedades alguicidas incorporados en recubrimientos.

2. REFERENCIAS

1. Kakakhela M.A., Wua F., Guc J., Fenga H., Shahd K., Wang W., Controlling biodeterioration of cultural heritage objects with biocides: A review. International Biodeterioration & Biodegradation, 2019.143: p. 1-10.

2. Fabbri J., Clemente C.M., Elissondo N., Gambino G., Ravetti S., Hergert L.Y., Elissondo M.C., Anti-echinococcal activity of menthol and a novel prodrug, menthol-pentanol, against Echinococcus multilocularis. Acta tropica, 2020. 205, 105411.

3. Liu S., Collart P.C.O., Van Der Voort P., Etienne F., Vansant O.I., Van Tendeloo L., Jiang M., The influence of the alcohol concentration on the structural ordering of mesoporous silica: cosurfactant versus cosolvent. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. 107: p. 10405-10411.

4. ASTM D5589-97. Standard Test Method for Determining the Resistance of Paint Films and Related Coatings to Algal Defacement, 2002.



Exequiel Gutierrez, Gastón Francucci, Gustavo Arenas, Exequiel Rodriguez, Silvana Asmussen*

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): sasmussen@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los materiales compuestos basados en matrices poliméricas reforzadas con fibras pueden competir con los materiales tradicionales como el acero debido a sus excelentes propiedades específicas. Sin embrago, una característica que los pone en desventaja es la velocidad de procesamiento para la obtención de piezas finales, ya que el elevado tiempo de curado suele ser inviable en industrias de gran escala y alta velocidad de producción [1]. Los tiempos de curado típicos para las resinas termorrígidas empleadas en materiales compuestos supera en la mayoría de los casos los 30 minutos, pudiendo ser mayor en algunos casos a las 24 horas para alcanzar un entrecruzamiento total. Estos extensos ciclos de curado constituyen un auténtico cuello de botella en el sistema productivo. Aumentar la cadencia de producción y disminuir los costos operativos para ampliar el mercado pasa, necesariamente, por la implementación de nuevas técnicas de procesamiento fuera de estos sistemas tradicionales. En este sentido, la fotopolimerización es una técnica que resulta muy atractiva dado a que se lleva a cabo a temperatura ambiente y ocurre de forma extremadamente rápida, lo que resulta en una reducción importante en los tiempos de producción dentro de la industria [2]. Pero si se desea fotopolimerizar materiales compuestos, deben desarrollarse métodos de manufactura específicos, que permitan el paso de la luz y a su vez la correcta conformación de las piezas.

Un método comúnmente utilizado para el procesamiento de materiales compuestos y con gran potencial para llevarse a cabo incorporando la técnica de fotopolimerización es la técnica de infusión por vacío.

Básicamente, en este proceso se colocan las capas de fibra sobre un molde rígido y se cubre con un film plástico ("bolsa de vacío") el cual se sella al molde utilizando una cinta especial ("tacky tape"). Luego se aplica vacío en la cavidad interna, y la diferencia de presión entre el molde (técnicamente cero) y el recipiente que contiene a la resina (a presión atmosférica) impulsa la resina a fluir dentro del sistema impregnando los refuerzos. Una vez finalizada la impregnación, se procede a cortar el flujo de resina y la pieza se deja curar sometida a alto vacío. A diferencia de las resinas utilizadas en fotopolimerización, las resinas típicas utilizadas en infusión por vacío imponen un límite de tiempo de trabajo durante la etapa de impregnación de la fibra, ya que la reacción de polimerización se inicia en la etapa de mezclado. Como consecuencia y, debido a que los tiempos de infusión suelen ser largos, aparecen complejos desafíos tecnológicos y logísticos al momento de fabricar piezas de grandes dimensiones. Por lo tanto, el uso de resinas foto curables con "pot life" técnicamente infinito simplifica enormemente el proceso de infusión, sobre todo en piezas de gran tamaño. En este trabajo se propone incorporar sistemas fotopolimerizables a la técnica de infusión por vacío, de manera de obtener laminados de materiales compuestos con buenas propiedades finales. Se estudiaron diferentes resinas fotopolimerizables basadas en sistemas metacrilato y epoxi para su uso como matriz del material compuesto. A partir de los estudios de viscosidad en función de la temperatura se seleccionaron aquellos que presentaron un rango de viscosidad apropiado para el desarrollo de la técnica.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

La reacción de fotopolimerización se llevó a cabo con una lámpara de múltiples LEDs que emite en el espectro visible y un sistema fotoiniciador que absorbe en dicho rango. Los sistemas fotopolimerizables se caracterizaron mediante la conversión de enlaces reactivos a través de la técnica de espectroscopía infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR), la contracción por curado y la temperatura de reacción en función del tiempo de iluminación. Finalmente, se realizó la infusión del material compuesto con matriz fotocurable reforzado con fibra de vidrio (Figura 1), y a la pieza obtenida se le determinó la fracción volumétrica de fibras y sus propiedades mecánicas en flexión en tres puntos. Asimismo, se estudió la posibilidad de sustituir la bolsa descartable por una membrana reutilizable de caucho de silicona. El desarrollo de este trabajo permitió obtener un material compuesto reforzado con fibra de vidrio mediante la técnica de infusión por vacío, presentando mejoras considerables en lo que respecta al tiempo de curado con respecto a los sistemas tradicionales. La caracterización mecánica de los materiales obtenidos demostró que sus propiedades son comparables con las de los compuestos fabricados por infusión utilizando resinas tradicionales, comprobando su factibilidad en la fabricación de piezas estructurales.



Figura 1. Etapas del procesamiento (a) infusión al vacío, (b) fotopolimerización, (c) pieza final.

2. REFERENCIAS

1. Black. G., Automotive composites: Thermosets for the fast zone. Composite World, 2015. 1 (9).

2. Yagci, Y, Reetz, I. Externally stimulated initiator systems for cationic polymerization. Prog. Polym. Sci., 1988, 23, 1485.



Tomás Arnal^{(1)(2)*}, Patricia Eisenberg⁽³⁾, María José Abad López⁽⁴⁾, Celina Bernal^{(1)(2)*}

⁽¹⁾ Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Av. Paseo Colón 850, C1063 CABA, Buenos Aires, Argentina ⁽²⁾ Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN) (UBA-CONICET), Av. Gral. Las Heras 2214, C1126,

CABA, Buenos Aires, Argentina

⁽³⁾ Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3IA), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Av. 25 de Mayo Francia y, B1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina

⁽⁴⁾ Grupo de Polímeros, Centro de Investigacións Tecnolóxicas, Universidade da Coruña, Campus de Ferrol, 15471 Ferrol, Spain.

*Correo Electrónico (autor de contacto): tarnal.ext@fi.uba.ar - cbernal@fi.uba.ar

1. RESUMEN

Los polímeros en general no conducen la electricidad, sin embargo, es posible obtener compuestos poliméricos conductores (CPCs, por sus siglas en inglés) incorporando cargas conductoras dispersas en una matriz polimérica. Esta matriz puede estar basada en un único polímero o en una mezcla multifásica. [1]. Los CPCs han llamado la atención debido a su bajo costo, facilidad de procesamiento y propiedades eléctricas sintonizables, pudiendo emplearse en muchos campos como blindaje electromagnético, sensores o conductores [2]. Su capacidad para conducir la electricidad deriva de las redes conductoras continuas que se forman al incorporar las cargas conductoras a la matriz polimérica. Las más destacadas son los nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés) debido a sus sobresalientes propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, ópticas y químicas [2], por lo que resulta de interés incorporarlos a los polímeros para obtener nanocompuestos multifuncionales.

Los CPCs basados en un único polímero presentan redes conductoras con una distribución aleatoria en todo el material por lo que requieren elevados contenidos de carga, su procesamiento es complejo y sus propiedades mecánicas son generalmente pobres [1]. En cambio, los CPCs segregados (s-CPCs, por sus siglas en inglés) están basados en una mezcla polimérica multifásica que contiene cargas conductoras segregadas en zonas específicas, exhibiendo umbrales de percolación menores y conductividad eléctrica superior.

En este trabajo se desarrollaron nanocompuestos multifuncionales basados en una mezcla de poliamidas con diferentes contenidos de nanotubos de carbono. Se utilizó una mezcla de poliamida PA12 (PA12 Grilamid EMS Grivory, δ =1.01g/cm³, Tf=180 °C y η =391.7 Pa.s a 235 °C) y PA6 (PA6 Zytel, DuPont, δ = 1.14 g/cm³, Tf=220 °C y η=723.8 Pa.s a 235 °C).

Para preparar los nanocompuestos, se empleó un masterbatch de nanotubos de carbono de pared múltiple MWCNT (NC7000, Nanocyl S.A, Sambrevile, Bélgica, d=9.5 nm, l=1.5 μ m, pureza=90% y área superficial=250-300 m².g⁻¹) pre-dispersados 15 % en peso en PA12. Se prepararon por extrusión gránulos de compuesto con diferentes contenidos de CNTs (entre 0.5 y 8 % en peso) a partir del masterbatch (PA12/15% CNT) en una mezcla 50/50 % en peso de PA12/PA6 empleando una extrusora doble tornillo co-rotante (Brabender DSE 20) operando a 30 rpm con un perfil de temperatura de 220-235°C. Los componentes fueron pre-mezclados por agitación y luego incorporados simultáneamente en la extrusora.

Previamente, el masterbatch y las poliamidas se secaron en estufa a 110 °C durante 6 hs. Los gránulos nanocompuestos PA12/PA6/CNT (secados a 110 °C durante 6 hs) se moldearon por compresión (245 °C, 150 bar, 2 min) para obtener láminas de 190 mm x 190 mm y espesor nominal de 0.5 mm [3].

Todos los materiales se caracterizaron mediante ensayos de tracción uniaxial sobre probetas halterio (Tipo IV, ASTM D638) y ensayos de fractura sobre probetas DDENT en condiciones de



solicitación cuasi estáticas, empleando un dinamómetro Instron 5982 a una velocidad de 5 mm/min y 10 mm/min, respectivamente.

El contenido de nanotubos de carbono afectó significativamente el comportamiento a la tracción de los materiales. La mezcla matriz exhibió diferentes comportamientos, presentando algunas muestras una zona lineal elástica seguida por un pico de fluencia definido, una región de plateau y endurecimiento por deformación hasta la fractura final [4]. Otras muestras, en cambio, fallaron antes o cerca del punto de fluencia. Por otro lado, los nanocompuestos presentaron curvas de tracción con ductilidad decreciente con la fracción de carga. En general, se observó un aumento de la rigidez y un máximo en los valores de resistencia en función del contenido de nanotubos de carbono (Tabla 1).

Contenido CNT (% en peso)	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Deformación a la rotura (%)
0	988,7 (9.2)	33.4 (0.3)	10 (1)
0.5	1091,8 (12.7)	34.7 (0.6)	22 (5)
2.5	1262,6 (23.1)	39.6 (0.2)	14 (1)
8	1720.3 (33.2)	28.9 (1.4)	2 (0.5)

Tabla	1.	Par	ámetr	os a	le i	trace	ción	de	los	di	ferent	tes	nano	con	npi	vesi	tos
Iuviu	1.	1 ur	umen	US U	e	ruce	.101	ue	ιos	u	jereni	es	nuno	CON	npi	resi	US

El comportamiento a la fractura también se vió afectado por el contenido de CNTs. La matriz, y los nanocompuestos con 2.5% y 8% en peso de carga exhibieron comportamiento frágil o con inestabilidad dúctil. Por otra parte, el material con 0.5% en peso de CNTs presentó comportamiento post fluencia (fluencia completa en el ligamento) (Figura 1), demostrando el efecto positivo del agregado de bajos contenidos de carga sobre el comportamiento a la fractura del material.



Figura 1. Curvas carga-desplazamiento para probetas DDENT de los nanocompuestos con distintos contenidos de CNTs.

2. REFERENCIAS

1. Pang, H., Xu, L., Yan, D. X., & Li, Z. M. (2014). Conductive polymer composites with segregated structures. Progress in Polymer Science, 39(11), 1908-1933.

2. Dhakal, K. N., Khanal, S., Krause, B., Lach, R., Grellmann, W., Le, H. H., & Adhikari, R. (2022). Electrically conductive and piezoresistive polymer nanocomposites using multiwalled carbon nanotubes in a flexible copolyester: Spectroscopic, morphological, mechanical and electrical properties. Nano-Structures & Nano-Objects, 29, 100806.

3. Arboleda-Clemente, L., Ares-Pernas, A., García, X., Dopico, S., & Abad, M. J. (2017). Segregated conductive network of MWCNT in PA12/PA6 composites: Electrical and rheological behavior. Polymer Composites, 38(12), 2679-2686.

4. Rösler, J., Harders, H., & Bäker, M. (2007). Mechanical behaviour of engineering materials: metals, ceramics, polymers, and composites. Springer Science & Business Media.

5. Anderson, T. L. (2017). Fracture mechanics: fundamentals and applications. CRC press.

6. Mijares, J. L., Agaliotis, E., Bernal, C. R., & Mollo, M. (2018). Self-reinforced polypropylene composites based on low-cost commercial woven and non-woven fabrics. Polymers for Advanced Technologies, 29(1), 111-120.


Verónica Natalia Scheverin^{(1)*}, María Fernanda Horst⁽¹⁾, Verónica Lassalle⁽¹⁾

⁽¹⁾ INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): veronica.scheverin@uns.edu.ar

1. RESUMEN

La escasez de agua ha propiciado la explotación de los recursos hídricos subterráneos a nivel mundial. Sin embargo, a pesar de ser una excelente opción para abastecer la demanda, estas fuentes de agua pueden presentar concentraciones elevadas de especies potencialmente perjudiciales para la salud, como por ejemplo los iones fluoruros (F). A nivel mundial se estima que más de 200 millones de personas están expuestas a concentraciones de fluoruros superiores al valor recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para agua de consumo humano (0.7-1.5 mg L⁻¹) [1]. De todas las tecnologías disponibles para la remoción, los procesos de adsorción son considerados una de las tecnologías más prometedoras para la eliminación de los fluoruros debido a su bajo costo, sencillez de aplicación y funcionamiento [2]. En este sentido, la obtención de adsorbentes híbridos compuestos a partir de residuos agrícolas (biomasa) y minerales inorgánicos resulta de gran interés debido a su elevada relación costo: eficiencia. Así mismo, la utilización de dichos residuos garantiza el máximo aprovechamiento de los recursos, contribuyendo al cuidado del medio ambiente. En este trabajo, se sintetizó y caracterizó un nanomaterial compuesto (HAp-C) a partir de biomasa de origen agrícola (C) y nanopartículas de hidroxiapatita (HAp) mediante un método de síntesis hidrotermal utilizando una relación nominal de HAp:C de 4 a 1 (m:m) para su aplicación como adsorbente de fluoruros de aguas subterráneas.

La composición del material obtenido se determinó por espectroscopía de absorción atómica (EAA) y termogravimetría (TG). El análisis estructural de los nanomateriales se realizó por espectroscopía infrarroja (FTIR) y difracción de rayos X (DRX). Por otro lado, la morfología de los adsorbentes sintetizados se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de transmisión electrónica (TEM).

Los ensayos de adsorción de fluoruros sobre HAp-C se realizaron en batch empleando soluciones del contaminante en agua destilada. Se estudiaron los efectos de variables como tiempo de contacto, concentración inicial, dosaje, pH, y presencia de co-iones, sobre la capacidad de adsorción (Q) del material sintetizado. Los resultados mostraron que Q aumentó con el tiempo de contacto, estableciéndose el equilibrio luego de 2,5 h de contacto (Figura 1). Los modelos de pseudo-segundo orden y difusión intra-partícula fueron utilizados para describir los procesos cinéticos de sorción. Por otro lado, el proceso de adsorción fue descripto correctamente por el modelo de isoterma de Langmuir (QMAX 9,7 mg g⁻¹). El dosaje de adsorbente óptimo se estableció en 4 mg mL⁻¹ sc. Utilizando esta relación, se evidenció una leve caída de Q para pH mayores a 8. También se estudió el efecto de la presencia de diferentes especies coexistentes, tales como fosfatos, sulfatos, cloruros, bicarbonatos, arsénico y calcio que son las que normalmente se encuentran en una matriz de agua subterránea; en general, la eficiencia de adsorción disminuyó en presencia de los co-iones, a excepción del calcio. Así mismo, se

realizaron estudios de adsorción en una muestra de agua subterránea, proveniente del sur de la Provincia de Buenos Aires, Argentina. Dicha muestra contenía una concentración elevada de fluoruros (5,8 mg L⁻¹) y arsénico (> 0,055 mg L⁻¹), registrando además valores elevados de pH (> 8,7) y alta conductividad (1400 μ S cm⁻¹). En estas condiciones, el material HAp-C demostró tener gran capacidad para remoción de fluoruros (> 85 %), alcanzando niveles de concentración del contaminante que se encuentran dentro del límite recomendado (0.92 mg L⁻¹).

MAR DEL PLATA Del 2 al 6 de mayo de 2022



Figura 1. Efecto del tiempo de contacto sobre la adsorción de fluoruros para HAp-C (CI: 6 mg L⁻¹, dosaje: 1 mg mL⁻¹, pH 5, 298 K)

2. REFERENCIAS

1. World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, 2011. 2. Viswanathan, N., Meenakshi, S. Enhanced fluoride sorption using La (III) incorporated carboxylated chitosan beads. J. Colloid Interface Sci. 2008. 322, p. 375–383.



Verónica Natalia Scheverin^{(1)*}, María Fernanda Horst⁽¹⁾, Verónica Lassalle⁽¹⁾

⁽¹⁾NQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): veronica.scheverin@uns.edu.ar

1. RESUMEN

La contaminación natural por presencia de arsénico y fluoruros de aguas subterráneas destinadas para consumo es un problema de salud pública que afecta a numerosos países alrededor del mundo. Existen varias metodologías para la remoción de estos contaminantes, sin embargo, la aplicación en campo de estas tecnologías está fuertemente determinada por factores económicos [1]. En este sentido, los procesos de adsorción surgen como una alternativa con un buen compromiso entre el costo y la eficiencia [2]. La hidroxiapatita (Ca₁₀PO₆(OH)₂, HAp), uno de los principales minerales bio-inorgánicos, es considerada un material ideal para el tratamiento de aguas debido a su alta capacidad de adsorción, estabilidad y baja solubilidad en aguas [3]. Se han empleado diferentes metodologías para sintetizar nanopartículas de Hap, incluyendo procesos de coprecipitación, sol-gel e hidrotermales, entre otros. Sin embargo, estas nanopartículas tienden a aglomerarse fácilmente [3], lo que conlleva a una disminución de la superficie expuesta y, por lo tanto, a un detrimento de su capacidad de adsorción. En relación a esto, se ha reportado que la formación de materiales compuestos por biomasa y nanopartículas de minerales inorgánicos mejora la dispersión de las mismas [3]. Por otro lado, si bien la HAp posee una elevada capacidad de adsorción de fluoruros, la remoción de arsénico es limitada [4]. En este sentido, la incorporación de óxidos de hierro a la matriz podría resultar en una mejora significativa de la capacidad de remoción del metaloide. En el presente trabajo se sintetizó y caracterizó un material compuesto por nanopartículas de HAp, residuos de biomasa (C) y nanopartículas de magnetita (M), con el propósito de obtener un material apto para la remoción simultánea de arsénico y fluoruros de aguas subterráneas.

La síntesis del nanocompuesto magnético hidroxiapatita-biomasa (HAp-CM) se realizó mediante el método hidrotermal (Figura 1), empleando una relación nominal HAp:C:M de 4:1:1 m/m. Dicho método implica la preparación previa de dos dispersiones: HAp-C y M. Para la preparación de HAp-C, una cantidad apropiada de biomasa se puso en contacto con una solución de Ca(NO₃)₂ y se la sometió ultrasonido durante 1 h; luego se le añadió NH₄H₂PO₄ y se ajustó el pH a 12 con NaOH. Para la dispersión M, se preparó un volumen adecuado de una solución férrica/ferrosa (relación molar 2/1) a la cual se añadió NaOH para obtener magnetita a escala nanométrica. Finalmente, las dispersiones HAp-C y M se mezclaron y se trasfirieron a un reactor hidrotermal durante 4 h a 160°C.

El análisis TGA permitió estimar la composición y reveló que HAp-CM contiene un 78% de componente inorgánica (magnetita e hidroxiapatita), lo cual se encuentra en concordancia con las proporciones nominales utilizadas para su síntesis. Así mismo, el perfil termogravimétrico mostró las tres etapas de pérdida de peso típicas de las matrices lignocelulósicas, asociadas a la presencia de la biomasa en el nanocompuesto. El análisis de difracción de rayos X confirmó la presencia de los patrones cristalinos correspondientes a la hidroxiapatita y la magnetita como

fases principales; sin embargo, se detectaron picos asociados a la presencia de maghemita y la hematita. Los espectros FTIR mostraron que la interacción entre la hidroxiapatita y la biomasa se daría a través de interacciones que comprometen a los grupos carbonilos (C=O y COO), mientras que la incorporación de la magnetita al nanocompuesto se daría a través de interacciones del tipo Fe-O-HAp. El análisis morfológico se realizó mediante microscopía electrónica. Las micrografías SEM mostraron que la magnetita se deposita sobre el compuesto HAp-C; mientras que las micrografías TEM evidenciaron la presencia de otras fases de óxido de hierro además de la magnetita, en concordancia con lo observado en el análisis DRX.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. Esquema de síntesis hidrotermal utilizado

2. REFERENCIAS

1. Litter, M. I., Morgada, M. E., & Bundschuh, J., Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. Environmental Pollution, 2010. 158(5): p. 1105–1118.

2. Viswanathan, N., Meenakshi, S. Enhanced fluoride sorption using La (III) incorporated carboxylated chitosan beads. J. Colloid Interface Sci. 2008. 322, p. 375–383.

3. Zhang W., Wang F., Wang P., Lin L., Zhao Y., Zou P., Zhao M., Chen H., Liu Y., Zhang Y., Facile synthesis of hydroxyapatite/yeast biomass composites and their adsorption behaviors for lead (II). J. Colloid Interface Sci, 2016. 477: p. 181-190.

4. Mlilo, T., Brunson, L., Sabatini, D., Arsenic and Fluoride Removal Using Simple Materials. Journal of Environmental Engineering, 2010. 136(4), 391–398.



Yessica Lizbeth Avila Avila⁽¹⁾, Gabriel Ángel Lara Rodríguez^{(1),} Ignacio Alejandro Figueroa Vargas⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Investigación de Investigaciones en materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N Circuito de la, Investigación Científica, C.U., 04510 Ciudad de México, CDMX.

*Correo Electrónico: lizbethiqm@gmail.com

1. RESUMEN

La naturaleza es un modelo ingenieril admirable, ya que está diseñada para un funcionamiento casi perfecto. Es por ello que muchos de los desarrollos ingenieriles actuales están inspirados en ella, tal es el caso de los materiales porosos. Un claro ejemplo de ello son los paneles de las abejas, su maravillosa estructura es capaz de proporcionar un material de alta resistencia debido a las interconexiones formadas por los canales hexagonales huecos, haciendo de este un material poroso, el cual se caracteriza por ser liviano y tenaz ha servido de inspiración para el desarrollo de materiales artificiales, tal es el caso de las espumas metálicas.

Una espuma metálica es una clase especial de metal celular, que generalmente se originan a través de un proceso metal-líquido. La forma de las celdas son redondas o poliédricas, separadas una de la otra mediante una capa delgada y cuya interconexión entre ellas puede ser de celda abierta o de celda cerrada, un arreglo celular puede ser bidimensional o tridimensional. Recientemente las espumas metálicas han tenido una gran importancia como materiales de ingeniería, esto es por las grandes propiedades que poseen, como lo son; baja densidad y por ende menos peso y ahorro en material, alta capacidad de absorción de energía al impacto, resistencia química, aislamiento acústico, alta permeabilidad entre otras.

En el presente trabajo se fabricaron espumas metálicas, con dos tamaños de poro, a partir del método de infiltración en estado líquido [2]. Posteriormente se obtuvieron muestras rectangulares de la espuma metálica para la fabricación de paneles tipo sándwich, con dos distintos tamaños de poro. Los paneles tipo sándwich, fueron conformados mediante dos láminas de aluminio (87.91 mm largo x 26.56 mm de ancho x 0.67 mm de espesor) y en la parte central, una espuma metálica de aluminio de poro abierto (87.90 mm de largo x 26.55 mm de ancho x 9.63 mm de espesor), los cuales, fueron unidos mediante un adhesivo de tipo metacrilato para así formar la estructura de panel tipo sándwich, como se muestra en la Figura 1. El comportamiento mecánico de estas estructuras fue evaluado mediante en un ensayo de flexión en 3 puntos, en la Figura 2, se observa dicho ensayo, el cual se realizó con la finalidad de evaluar la resistencia a la flexión y el cizallamiento del material compuesto, así mismo, se compararon estos resultados, con los obtenidos de una espuma metálica simple; es decir, una espuma metálica sin refuerzo de lámina

La aplicación de ensayos de flexión en 3 puntos para las diferentes muestras con dos tamaños distintos de poro (3.35 mm y 2.36 mm), con refuerzo metálico (lamina de aluminio) y sin refuerzo metálicos, permitió estudiar la influencia del tamaño de poro sobre las propiedades mecánicas de este tipo de estructuras, siendo este uno de los principales resultados.

Asimismo, se reportan otros resultados en la presente investigación, los cuales destacan: 1) La forma adecuada de fabricación de los paneles tipo sándwich de los materiales metálicos compuestos, 2) El comportamiento mecánico en flexión y 3) Posibles aplicaciones a nivel



industrial de las espumas metálicas de panel tipo sándwich o espumas metálicas compuestas. Este tipo de panel, mostro un aumento importante en flexión, cercano a un 20 %, comparadas contra las espumas metálicas simples sin refuerzo. Esta comparación fue de suma importancia debido a que nos permitió determinar los parámetros en los que se puede aplicar este tipo de material y estudiar la variación de sus propiedades mecánicas con un refuerzo metálico y/o de otro tipo.



Figura 1. Esquema de la espuma metálica de panel tipo sándwich.



Figura 2. Ensayo de flexión en 3 puntos para una espuma metálica de panel tipo sándwich de poro abierto con un tamaño de poro de 2.36 mm.

2. REFERENCIAS

[1] M. Ashby, L. Gibson. Cellular solids structure and properties. Cambridge solid state science series, 2nd edition. Inglaterra,1999

[2] G.A. Lara-Rodríguez, I.A. Figueroa, M.A. Suarez, O. Novelo-Peralta, I. Alfonso, R. Goodall, "A replication-casting device for manufacturing open-cell Mg foams". Journal of Materials Processing Technology. Volumen 243, May 2017, Pages 16-22

[3]JO Osorio-Hernández, MA Suarez, R Goodall, GA Lara-Rodriguez, Alfonso a, I.A. Figueroa, "Manufacturing of open-cell Mg foams by replication process and mechanical properties", Materials & Design 64, 2014, 136-14.

MAPA DE RADIACIÓN PARA EL PEEK (POLIÉTER-ÉTER-CETONA)

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Claudio D. Arenas^{(1)*}, Élida B. Hermida⁽²⁾, Marcelo E. Miller⁽³⁾

⁽¹⁾ Instituto Sabato (IT), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y Gerencia Materiales del Centro Atómico Constituyentes (CAC-CNEA), Gral. San Martín, Pcia. Bs.As., Argentina.
 ⁽²⁾ Instituto de Tecnologías Emergentes y Ciencias Aplicadas (UNSAM-CONICET), Escuela de Ciencia y Tecnología (UNSAM). Campus Miguelete, Av. 25 de mayo y Francia, B1650, Gral. San Martín, Pcia. Bs.As., Argentina.
 ⁽³⁾ Unidad de Instrumentación y Control, Centro Atómico Ezeiza (CAE), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) e Instituto Dan Beninson (UNSAM-CNEA), B1802AYA, Ezeiza, Pcia. Bs. As., Argentina.

* arenas@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Los Mapas de Ashby (o Mapas de Deformación) son una herramienta de vinculación entre la ciencia y tecnología de materiales, preferentemente para sistemas poli-cristalinos metálicos, que permiten evaluar la relación entre variables macroscópicas (ensavo de creep) y atómicomoleculares (mecanismos de deformación) [1]. En un sentido conceptual similar, se presenta aquí lo que se propone como un Mapa de Radiación, en particular para el PEEK (Poli-Éter-Éter-Cetona), un polímero semi-cristalino de alta prestación con 43 años en el mercado y de especial presencia en áreas estratégicas para el desarrollo del país, tales como biomedicina, reactores nucleares y defensa. El mapa reúne en un gráfico la descripción de los mecanismos de envejecimiento dominantes en función de condiciones de irradiación, tales como: la tasa de dosis absorbida integrada y la dosis absorbida integrada, especificando la naturaleza de la fuente radiactiva, va que se pretende indicar mecanismo de daño por radiación. Corte de cadenas [2-5] v entrecruzamiento de cadenas [6-9] son los mecanismos que se destacan para el caso de los sistemas poliméricos. Cada región del mapa indica con un color el mecanismo dominante de envejecimiento que se activa por radiación según las coordenadas de Dosis (D) y Tasa de Dosis (dD/dt); si hay competencia de mecanismos, las regiones coloreadas se solapan [11-14]. En la Fig. 1 se compara la dosis y tasa de dosis que modifican la estructura del PEEK (ya sea por entrecruzamiento o corte de cadenas) con las requeridas para otros dos polímeros aromáticos: el PET (Poli Tereftalato de etileno) y el PVK (Poli-Vinil-Carbazol) [10]. Se requieren dosis 4 órdenes de magnitud mayores para introducir cambios en la estructura del PEEK. Los tipos de irradiación a la que se sometió el PEEK, de acuerdo a la revisión bibliográfica realizada se indican en el inserto de la Fig. 1, así como la cita bibliográfica correspondiente y la bandera del país, donde se midió. Son escasos los trabajos donde se evalúa el daño ante varios efectos simultáneos. Este trabajo contribuye, a la construcción de este mapa, con los puntos indicados según el reactor nuclear experimental utilizado de la CNEA, en el Centro Atómico correspondiente como: RA1 (columna térmica del RA1 del CAC), RA6-10 (columna rápida del RA6 del CAB -Bariloche- durante 10 min) y RA6-60 (ídem anterior pero durante 60 min) donde se buscó envejecer de forma acelerada a cables de instrumentación y control, de posible aplicación en las centrales Atucha I y II, respecto de sus condiciones in situ (elevados niveles de radiación y temperatura). Mediante caracterizaciones químicas, mecánicas y dieléctricas, se concluyó sobre los mecanismos dominantes de envejecimiento (ver mapa) en estas novedosas condiciones de irradiación.



Figura 1. Mapa de radiación para el PEEK.

2. REFERENCIAS

1. Langdon, T. G., & Mohamed, F. A. (1978). A simple method of constructing an Ashby-type deformation mechanism map. Journal of Materials Science, 13(6), 1282-1290.

2. T. Sasuga y M. Hagiwara, Radiation deterioration of several aromatic polymers under oxidative conditions, Polymer, vol. 28, no 11, pp. 1915-1921, 1987.

3. M. Tavlet y H. Van der Burgt, Radiation resistance and other safety aspects of high-performance plastics, 1994. 4. E. Richaud, P. Ferreira, L. Audouin, X. Colin, J. Verdu y C. Monchy-Leroy, Radiochemical ageing of poly (ether ether ketone), European polymer journal, vol. 46, no 4, pp. 731-743, 2010.

5. V. Plaček, B. Bartoníček, V. Hnát y B. Otáhal, Dose rate effects in radiation degradation of polymer-based cable materials, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, vol. 208, pp. 448-453, 2003.

6. A. S. Vaughan y G. C. Stevens, On crystallization, morphology and radiation effects in poly (ether ether ketone), Polymer, vol. 36, no 8, pp. 1531-1540, 1995.

7. A. S. Vaughan y S. J. Sutton, On radiation effects in oriented poly (ether ether ketone), Polymer, vol. 36, no 8, pp. 1549-1554, 1995.

8. A. S. Vaughan y G. C. Stevens, Irradiation and the glass transition in PEEK, Polymer, vol. 42, no 21, pp. 8891-8895, 2001. 9. K. Shiyama y S. Fujita, Dielectric and thermal properties of irradiated polyetheretherketone, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 8, no 3, pp. 538-542, 2001.

10. A. Rivaton y J. Arnold, Structural modifications of polymers under the impact of fast neutrons, Polymer Degradation and Stability, vol. 93, no 10, pp. 1864-1868, 2008.

11. K. Y. Kim, C. Lee, P. J. Kim y B. H. Ryu, Dielectric properties on the radiation and thermal aged PEEK, de IEEE International Conference on Solid Dielectrics ICSD, 2004.

12. P. H. Kang, C. Lee y K. Y. Kim, Radiation and thermal effects on the dielectric relaxation properties of PEEK, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 13, no 2, pp. 250-256, 2007.

13. J. Y. S. D. Page, H. W. Bonon y V. T. Bui, Neutron and gamma radiation effects on the viscoelastic behaviour of poly (aryl ether ether ketone), 1997.

14. D. J. Y. S. Page, H. W. Bonin, V. T. Bui y P. J. Bates, Mixed radiation field effects from a nuclear reactor on poly (aryl ether ether ketone): A melt viscosity study, Journal of applied polymer science, vol. 86, no 11, pp. 2713-2719, 2002.



(

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Carolina Vazquez^{(1,2)*}, Patricia Bozzano^(1,2), Ana María Fortis^(1,2),

⁽¹⁾Gerencia de Materiales, Centro Atómico Constituyentes, Av. General Paz 1499, (1650) San Martin, Buenos Aires, Argentina

⁽²⁾ Instituto Sabato-UNSAM/CNEA Av. General Paz 1499 (1650) San Martin, Buenos Aires, Argentina

*cvazquez@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Las aleaciones de circonio son materiales estructurales en los reactores de fisión. Durante la operación del reactor, estos componentes se ven afectados por la radiación y la captación de hidrógeno generando la degradación de las propiedades mecánicas y cambios microestructurales en la aleación. Aquí, se analizará la interacción entre hidruros y los cambios microestructurales producidos por la radiación a temperatura ambiente y a 300 °C en Zr-2.5%Nb.

Para el estudio de esta aleación, se partió de un fleje que fue laminado al 50%. Se obtuvieron probetas de tracción con una máquina de control numérico y se realizó un primer tratamiento térmico para liberar tensiones de 24 a 450 °C en vacío. Un grupo de probetas se hidruraron con una carga gaseosa a una concentración de 200 ppm de hidrógeno y se lo recoció nuevamente durante 7 días a 380 °C.

La mitad de las probetas hidruradas fueron irradiadas en el reactor RA-3. La fluencia de neutrones alcanzada fue de 0.08 dpa $(3.5 \times 10^{23} \text{nm}^2)$ después de una irradiación de 30 días. Se realizaron ensayos de tracción a 25 °C y a 300 °C y se analizó la microestructura para cada caso utilizando técnicas de microscopia electrónica de barrido y de transmisión.

Para el material sin irradiar (hidrurado a 200 ppm y sin hidrurar) se observó una matriz α -Zr con granos equiaxidos y precipitados β -Zr con una estructura cristalina BCC [1]. También se hallaron precipitados β -Nb. La relación de orientación entre los precipitados β -Nb y la matriz α -Zr estuvo dada por la orientación paralela de los respectivos ejes de zona, en este caso la relación que se encontró fue (11-20) α //(111) β . [2].

En lo relacionado con el material hidrurado a 200 ppm de hidrógeno se halló la presencia de distintos tipos de hidruro. Uno de los hidruros hallados es el hidruro ζ (zeta). Este fue caracterizado cristalográficamente por Zhao et. all (2008) [3]. Tiene una estructura cristalina HCP, parámetros reticulares a=0.33 nm y c=1.029 nm, que corresponden a un cristal trigonal con grupo espacial P3m1. Además, se encontró la presencia de una precipitación incipiente de hidruros g(gamma). Estos hidruros han sido caracterizados con una estructura cristalina tipo FCT cuyo grupo espacial es P42/n con parámetros de red a= 0.4586 nm y c=0.4948 nm [4].

No se observa un endurecimiento apreciable del material hidrurado con respecto del material sin hidrurar, ya sea del material traccionado a temperatura ambiente como el traccionado a 300 °C. Sin embargo, al estudiar la ductilidad, de esta aleación, se observó que en los ensayos realizados a 25 °C, el material sin hidrurar es más dúctil que el material hidrurado. En cambio, al estudiar el comportamiento de este material a 300 °C, se notó que el material hidrurado es más dúctil que el material hidrurado es más dúctil que el material hidrurado es más dúctil que el material sin hidrurar.

En el caso del material hidrurado e irradiado se advirtió igual que en el caso anterior, la presencia de hidruros ζ (zeta) y γ (gamma). También se hallaron pequeños precipitados esféricos conocidos como Zr (Nb, Fe)2. Tienen una estructura cristalina conocida como fase de Laves C14 cuya



estructura es MgZn₂[5] (ver Figura 1). En la microestructura del material traccionado a 300 °C se encontraron precipitados de fase W.

Al investigar en este caso el endurecimiento se reveló un aumento del mismo del (a temperatura ambiente) y del (a) en comparación con los respectivos casos del material hidrurado a la misma concentración de hidrógeno, sin irradiar. Este comportamiento está dentro de lo esperado para este tipo de aleaciones. I mismo tiempo se e idencia una disminución de la ductilidad del (a) y una disminución del (a). Al analizar esta propiedad se observó que este fenómeno es mucho más pronunciado a la temperatura de reactor.



Figura 1. Zr-2.5%Nb hidrurado e irradiado en RA-3 y traccionado a 25 °C. En campo claro y campo oscuro se observó la presencia de hidruros ζ (zeta) y precipitados Zr (Nb Fe)₂. En el patrón de difracción se obser a en círculos rojos el patrón de difracción de ζ y en erde el correspondiente a Zr (Nb, Fe)₂.

2. REFERENCIAS

1. E. Francis, R.P. Babu, A. Harte, T.L. Martin, P. Frankel, D. Jadernas, J. Romero, L. Hallstadius, P.A. Bagot, M.P. Moody, M. Preuss, Effect of Nb and Fe on damage evolution in a Zr-alloy during proton and neutron irradiation, Acta Materialia 165 (2019), p: 603-614.

2. G. Yuan, L. Zhang, Q. Yue, H. Gu, G. Li, Y. Shen, Microstructural characteristics of β precipitates in Zr-1Nb alloy, Materials Chemestry and Physics 165 (2015), p: 87-90

3. Z. Zhao, M. Blat-Yrieix, J-P.Morniroli, A. Legris, L. Thuinet, Y. Kihn, A. Ambarrd, L. Legras, Characterization of Zirconium Hydrides and Phase Field Approach to a Mesoscopic-Scale Modeling of Their Precipitation, Journal of ASTM International, Vol. 5 (2008), p: 29-50.

4. S.S Sidhu, N.S. Satya Murty, E.P. Campos, D.D. Zauberis, Neutron and X-Ray Studies of Non-Stoichiometric Metal Hydrides, Nonstoichiometric Compounds (Advances in Chemistry series N° 39), The American Chemical Society, Washington DC, (1963), p: 87-98.

5. J. Liang, M Zhang, Y. Ouyang, G. Yuan, J. Zhu, J. Shen, M R. Daymond, Contribution on the phase equilibria in Zr–Nb–Fe system, Journal of Nuclear Materials 466 (2015), p: 627-633.



(

Estefania C. Savoy Polack ^{(1)*}, Gerardo H. Rubiolo^(1,2,3), Liliana A. Lanzani^(1,2)

⁽¹⁾Centro Atómico Constituyentes (CNEA), Av. General Paz 1499, B1650, Villa Maipú, Buenos Aires, Argentina.
 ⁽²⁾Instituto Sábato, Universidad Nacional de Gral. San Martin, Villa Maipú, Buenos Aires, Argentina
 ⁽³⁾Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

* estefaniasavoy@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

El comportamiento frente a la corrosión de nuevas aleaciones de circonio permite calificarlas para su uso en la industria nuclear. Mediante ensayos en autoclave de acuerdo a la norma ASTM G2/G2M-06 se estudiaron: la aleación convencional Zr-1.05%Nb (A1) y las nuevas aleaciones Zr-0.85%Nb-0.20%Ta (A2) y Zr-0.85%Nb-0.40%Ta (A3), desarrolladas en la División Aleaciones Especiales de CNEA-CAC, con diferentes tratamientos termo-mecánicos (envejecidas y laminadas). La inserción del Ta como tercer aleante minoritario amplía el campo (α -Zr+ β -Nb) hacia mayores temperaturas lo que permitiría utilizar esta aleación a mayores temperaturas de operación y beneficiará la velocidad de los procesos [1].

La resistencia a la corrosión de las aleaciones fue evaluada midiendo el aumento de masa por unidad de área (Δ W). Realizando un ajuste de la cinética de corrosión Δ W vs. t de acuerdo con la ecuación Δ W=a*tb fue posible obtener los valores del exponente b. De acuerdo a la teoría válida para óxidos finos (~1 µm) desarrollada por Couet [2,3], las desviaciones de la ley parabólica (b =0.5) generan mayor absorción de hidrógeno. La mejor aleación, desde el punto de vista de la corrosión, sería entonces aquella cuya cinética se acercara a una ley parabólica, porque si bien se oxida más, su absorción de hidrógeno sería menor.

Las aleaciones estudiadas fueron templadas en agua desde la fase β Zr y se diferencian en los tratamientos termo-mecánicos a saber: a) envejecidas (TP) 160 días a 570°C y b) laminadas (β LAM) las cuales fueron sometidas a un paso de laminación en caliente (570°C) y varios pasos de laminación en frío con recocidos intermedios a 570°C, siendo un proceso similar al de fabricación de tubos. El ensayo de corrosión se realizó en una autoclave estática con vapor de agua desionizada (κ = 1 mS/cm) a (400 ± 10) °C (10 ± 1) MPa acorde a la norma mencionada [1]. Para monitorear la validez del mismo se colocaron tres tubos testigos de Zircaloy-4 de performance conocida. Todos los especímenes se decaparon con solución fluonítrica. Se realizaron ensayos a distintos tiempos hasta alcanzar un total de 14 días, registrando en cada caso la ganancia en masa (Δ W) de los especímenes. Tanto el valor de Δ W para 14 días de ensayo de los Cupones Testigo de Zircaloy-4 que es del orden de 26 mg/dm² (valor cercano al esperado para dicha aleación según la bibliografía) como el aspecto del óxido: negro, brillante y uniforme demuestran que las condiciones de los ensayos fueron las correctas.

A 14 días, los especímenes envejecidos (TP) así como los laminados (β LAM) presentaron ganancias en masa semejantes a la de los Cupones Testigo, no observándose que el contenido de Tantalio la aumente significativamente. El aspecto del óxido de color gris oscuro, brillante y uniforme también indica que la presencia de precipitados grandes (~200 nm) de la fase (bcc): β -Nb y/o β -Nb-Ta en las aleaciones envejecidas (TP) y de precipitados pequeños (~50 nm) de la fase β enriquecida con niobio en las aleaciones laminadas (β LAM) [1] no afecta la integridad del óxido. En la figura 1 se observa que la velocidad de corrosión (oxidación e hidruración) de los especímenes envejecidos y laminados disminuye con el tiempo de ensayo de acuerdo a una cinética de pre-transición que ajusta a una ecuación del tipo: $\Delta W=a^*t^b$. En la Tabla adjunta se informan los valores de "b".



Figura 1. Ganancia en masa de los especímenes autoclaveados y valores ajustados del exponente b.

A partir de los datos de los ajustes, se observa que la cinética de corrosión de la aleación Zr-0.85%Nb-0.40%Ta (A3- β LAM) es la que más se acerca a una ley parabólica con b=0.44. Las demás aleaciones presentan cinéticas sub-parabólicas (b<0.5). En el modelo de Couet [3] se demuestra que para las cinéticas parabólicas se anula el campo eléctrico inducido por la carga espacial en el óxido. La carga espacial se genera por la mayor concentración de vacancias de oxígeno con carga positiva comparada con la concentración de electrones. Este autor postula que en las aleaciones con cinética parabólica (b=0.5) los iones aliovalentes (iones de aleantes con distinto estado de oxidación) estarían presentes en el óxido en estado mayoritariamente oxidado compensando los efectos de carga espacial [2,3]. Aquellas aleaciones en las cuales los aleantes no puedan neutralizar la carga espacial darían cinéticas sub-parabólicas.

En las aleaciones laminadas (β LAM) tenemos precipitados chicos de fase β enriquecida en Nb y Ta. De acuerdo a la teoría de Couet [2], es factible que el Nb de estos pequeños precipitados se disuelva en el óxido en forma de Nb⁺² y Nb⁺³ necesarios para compensar la carga espacial. El Ta que tiene una estructura electrónica semejante actuaría de la misma manera [4]. Este comportamiento generaría una ley parabólica.

Para aleaciones de Zr-Nb envejecidas, Couet [2] observa la presencia de Nb metálico en el óxido debido a la difícil oxidación de los precipitados de β -Nb. En este caso, la cantidad de Nb oxidado sería menor e insuficiente para compensar los efectos de la carga espacial conduciendo a una cinética sub-parabólica (b<0.5). El mismo comportamiento es esperable en nuestras aleaciones envejecidas (TP).

A partir del análisis de la cinética de corrosión para óxidos finos, se puede inferir que la aleación laminada con mayor contenido de Ta, A3 (Zr-0.85%Nb-0.40%Ta), que presenta una cinética cercana a la parabólica (b=0.44) tendría entonces buena respuesta a la corrosión con menor absorción de hidrógeno. Se realizarán más ensayos para confirmar esta tendencia y analizar el contenido de hidrógeno.

2. REFERENCIAS

1. Ferreirós P.A., Savoy Polack E.C., Lanzani L.A., Alonso P.R., Quirós P.D., Mieza J.I., Rubiolo G.H., "Effects of thermomechanical process on phase transitions, hydrogen solubility and corrosion of Ta-modified Zr-1Nb alloys", J. Nucl. Materials 553 (2021) 153039.

2. Moorehead M., Yu Z., Borrela Jing Huc L., Cai Z., Couet A., "Comprehensive investigation of the role of Nb on the oxidation kinetics of Zr-Nb alloys", Corrosion Science 155 (2019) 173–181.

3. Couet A., Motta A.T., Ambard A., "The coupled current charge compensation model for zirconium alloy fuel cladding

oxidation: I Parabolic oxidation of zirconium alloys", Corrosion Science 100 (2015) 73-84 4. Cotes S., Gargano P., Forti M., Ramírez Caballero G., Rubiolo G. H., Kniznik L., Alonso P. R., "Stabilization of charged substitutional ions in tetragonal zirconia", Materials Today: Proceedings, 51, Part 1, (2022), p: 488-495.



Juan Ignacio Ramallo^{(1,2)*}, Nahuel Vega³⁾, Diego Fernando Lionello⁽⁴⁾, María Cecilia Fuertes⁽¹⁾, Carlos Ruestes⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Gerencia Química (CNEA) e Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA-CONICET), CAC, CNEA, San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Instituto Sabato (CNEA-UNSAM), CAC, CNEA, San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones, CAC, CNEA, San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

⁽⁴⁾ Departamento de Física de la Materia Condensada, CAC, CNEA, San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

⁽⁵⁾ Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Cuyo, CONICET, Padre Jorge Contreras 1300 (M5500) Mendoza, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): juanramallo@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

En los metales, el endurecimiento inducido por radiación es un fenómeno ampliamente estudiado. Sin embargo, las investigaciones realizadas en materiales nóveles como las espumas metálicas son aún escasas y algunas de sus aplicaciones tecnológicas demandan una comprensión más profunda de este fenómeno. El oro nanoporoso, por citar un ejemplo, exhibe una considerable resistencia a la radiación. Su alta relación superficie-volumen favorece la eliminación de defectos inducidos por radiación [1], sugiriendo que este tipo de materiales podrían ser de utilidad para la industria nuclear. Otros trabajos, sin embargo, cuestionan dicho potencial mostrando que la radiación puede inducir inestabilidad dimensional [2]. Se ha demostrado que modificando el oro nanoporoso mediante el agregado de una película delgada de alúmina (aprox. 2 nm) mejora notablemente las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica del oro nanoporoso, manteniendo tendencias similares en cuanto al endurecimiento por radiación [3]. Sin embargo, la mayoría de los estudios disponibles emplean iones livianos (He y Ne) y energías de hasta unas pocas decenas de keV, desconociéndose el efecto de la radiación con energías mayores.

En el presente trabajo se estudiaron películas (aprox. 1500 nm de espesor) de espumas de oro sin recubrir y con un recubrimiento de Al_2O_3 generado por evaporación. Los materiales se sometieron a fluencias crecientes de irradiación con iones S32, con una energía de 75 MeV. Las zonas irradiadas cubrieron un área de 100 x 100 μ m². Se estudió el comportamiento mecánico de los materiales irradiados con diferentes fluencias realizando ensayos de nanoindentación (4 ensayos promediados en cada caso, como se observa en las diferentes zonas de la figura 1 (a)) hasta una profundidad máxima de 600 nm para evitar efectos pronunciados del sustrato. En la figura 1 (b) se presenta a modo de ejemplo una imagen SEM de una impronta realizada sobre la muestra sin recubrir en la zona sin irradiar. En la figura 1 (c) se evidencia, en el caso de muestras sin recubrir, una variación leve del módulo de indentación (E) del orden del 20 % como máximo respecto del valor sin irradiar, conforme se aumenta la dosis (con un valor mínimo). Por otro lado, la dureza (H) se incrementó notablemente (ver figura 1 (d)), hasta un 80 % respecto del valor sin irradiar.

Se determinó además, tal como se observa en las figuras 1 (c) y (d), el efecto del recubrimiento de Al_2O_3 : en el caso de muestras recubiertas, tanto E como H no cambian significativamente, encontrándose variaciones en el orden del error de la técnica (10%).



Figura 1 (a) Imagen de microscopía óptica de las zonas no irradiada (recuadro negro) e irradiadas (recuadros rojos) en la muestra recubierta con Al_2O_3 . (b) Microscopía SEM de una impronta realizada sobre la muestra sin recubrir en la zona sin irradiar. Curvas de (c) módulo (E red) y (d) dureza (H red) relativos a los valores de las muestras sin irradiar, en función de la fluencia, para las muestras sin recubrir y recubiertas.

2. REFERENCIAS

1. Bringa, E.M., Monk, J.D., Caro, A., Misra, A., Zepeda-Ruiz, L., Duchaineau, M., Abraham, F., Nastasi, M., Picraux, S.T., Wang, Y.Q. and Farkas, D. Are nanoporous materials radiation resistant?. Nano letters, 12(7), pp.3351-3355 (2012).

2. Gomes, D. R., Turkin, A. A., Vainchtein, D. I., and De Hosson, J. T. M. Size-dependent ion-induced densification of nanoporous gold. Scripta Materialia, 164, 17-20 (2019).

3. Lionello, D.F., Ramallo, J.I., Caro, M. et al. Mechanical properties of Al2O3-functionalized nanoporous gold foams under irradiation. Journal of Materials Research 36, 2001–2009 (2021).



CARACTERIZACIÓN DE PATRONES DE ESPESORES DE ÓXIDOS EN CANALES DE REFRIGERACIÓN DE Zry-4 DE LA CENTRAL NUCLEAR DE ATUCHA 1

Liz K. Cruz Villegas^{(1)*,} Javier Fava⁽²⁾⁽³⁾, León Nosquera⁽⁴⁾

⁽¹⁾Instituto de Tecnología Jorge Sabato, Universidad Nacional de San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499 (1650), San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Div. IAMEND, Dto. ENDE, Gerencia DEyGV - Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499 (1650), San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Facultad Regional Haedo, Universidad Tecnológica Nacional, Paris 533, (1605), Haedo, Buenos Aires, Argentina.

⁽⁴⁾ División Química de Reactores, Dto. Química y Procesos en Instalaciones Nucleares, Gerencia Química, Comisión

Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499 (1650), San Martín, Buenos Aires, Argentina.

(*) lizcruzvillegas@cnea.gob.ar

1. RESUMEN

Los componentes de reactores nucleares de base circonio se degradan a lo largo de su vida útil, debido a las condiciones de operación: temperatura de trabajo de 300°C en el agua del reactor y sus condiciones químicas, [1]. En este entorno la corrosión de las aleaciones de Zr pasa a ser relevante. Sobre la superficie de los componentes crece una capa de óxido de circonio, modificando sus propiedades mecánicas y de transmisión de calor. Además, el hidrógeno producto de la reacción de corrosión difunde dentro del material. El hidrógeno a la temperatura de operación del reactor se encuentra en solución sólida, pero puede precipitar como hidruros cuando la temperatura desciende, debido a la baja solubilidad del hidrógeno en circonio a temperatura ambiente. La presencia de partículas de hidruros en las aleaciones de circonio afecta las propiedades mecánicas y fragiliza el material. El deterioro en servicio se agrava por el daño por radiación.

Por lo tanto, estimar el avance de la corrosión de los componentes del reactor sería una herramienta importante para el monitoreo de la salud estructural.

Actualmente, se realizan programas de seguimiento en los reactores nucleares que se implementan en las paradas programadas anuales y sobre componentes que se encuentran fuera de servicio. Esos programas incluyen inspecciones no destructivas; entre ellas se encuentra la metrología de canales refrigerantes de las centrales de Atucha I y II: Sobre algunos canales en servicio, seleccionados particularmente, se realiza inspección visual y se mide el perfil del diámetro interno del canal en la dirección axial para ser comparados con registros previos. Sin embargo, una cuantificación más confiable y exacta del avance de la corrosión del tubo en servicio se tendría que realizar mediante la evaluación no destructiva del espesor de óxido formado y/o del contenido de hidrógeno en la aleación. La evaluación no destructiva podría aplicarse tanto a canales en servicio y fuera de servicio, logrando además menor manipulación de los componentes. La experiencia previa indica que el espesor de óxido es un parámetro mucho más fácil de medir que algún otro parámetro que dé cuenta del contenido de hidruros, como ser la variación de la conductividad eléctrica [2].

Uno de los métodos no destructivos para determinar espesores de recubrimientos no conductores sobre sustratos conductores no ferromagnéticos es el de corrientes inducidas [3]. Al igual que cualquier técnica no destructiva, la evaluación de óxidos requiere de patrones de calibración. Los patrones deben ser del mismo material y con la misma geometría del componente a inspeccionar; y, además, se recomienda que los patrones tengan capas de óxido en el rango de las que deben ser medidas en el componente en servicio.



El presente trabajo describe la fabricación y caracterización de un conjunto de patrones de espesores de óxido, por corrosión en autoclave en solución concentrada de LiOH. Estas condiciones de ensayo producen corrosión acelerada en las aleaciones de circonio. Los patrones son obtenidos de muestras de canales refrigerantes de la central Atucha I, sin irradiar. El objetivo es preparar y estudiar probetas con espesores de óxido y contenidos de hidrógeno similares a los que se producen en las condiciones de servicio.

De la caracterización metalográfica (Figura 1) se pudo observar: (a) La distribución de los hidruros con orientación preferencial (según la textura del tubo) y, en algunos casos, mayor concentración de hidruros en las zonas de las muestras cercanas a las caras. (b) La microestructura de la matriz de Zry-4 de grano equiaxiado con distribución homogénea. (c) La capa de óxido formado durante la corrosión en autoclave, cuya superficie bordea la muestra de forma uniforme, 37µm en el caso de la foto.



Figura c) 1 - Patrones de Zry-4 de muestras de canales de refrigeración de Atucha 1 autoclaveadas en solución 0.3M de LiOH. a) Distribución de hidruros, MO, muestra M₁₋₂, 70hs de autoclaveado.
 b) Microestructura del material base, MO. c) Capa de óxido (ZrO₂) alrededor de la muestra, MO, muestra M7-8, 139,7 hs de autoclaveado.

A partir de los datos obtenidos en los ensayos, se han calculado parámetros del ensayo y de la corrosión de las muestras (Tabla 1): aumento de masa por unidad de área (Δ_{wac}); velocidad de corrosión (Vcorr_{prom}), espesores de óxido medidos con medidor de espesores Fisher MP40 (eoxi_F, _{ac}) y por aumento de masa (eoxi_{$\Delta w,ac}) y el flujo de ingreso del hidrógeno (Jo,_{ac}), tomando como pickup 78% de [2]. Cabe aclarar que los resultados observados son valores totales, ya que algunas de las muestras han sufrido más de un autoclaveado.</sub>$

Muestras	Cantidad de autoclaveado	Tiempo de autoclaveado (h)	Δw_{ot} (mg/dm ²)	VCorr _{prom} (mg/dm ² .h)	Coxi _{oc} (µm)	Coxiac (µm)	Jo _{car} (µg/cm ² . s)
M1-2 _{sc}	1	70	322,0	4,6	25,4	21,6	2,6 x 10 ⁻⁵
M3-4 _{ac}	3	210	872,7	4,2	64,6	58,6	5,7 x 10 ⁻⁵
M5-6 _{ac}	1	70	230,3	3,3	18,4	15,5	1,4 x 10 ⁻⁵
M7-8 _{ac}	2	140	547,1	3,9	37,5	36,7	2,9 x 10 ⁻⁵
M9-10ac	2	140	550,0	3,9	40,2	36,9	3,3 x 10 ⁻⁵
M11-12ac	2	140	563,4	4,0	39,2	37,8	3,0 x 10 ⁻⁵
M13-14ac	1	70	323,5	4,6	25,0	21,7	2,5 x 10 ⁻⁵
M15-16ac	1	70	323,4	4,6	24,6	21,7	2,5 x 10 ⁻⁵

Tabla 1 – Parámetros calculados a partir del ensayo de muestras de Zry4 autoclaveadas en solución 0.3M de LiOH a temperaturas semejantes a las del reactor de Atucha I.

2. REFERENCIAS

1. IAEA-TECDOC-996, Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1998.

2. Fava, J., Estudio de Zry-4 corroído en autoclave para su caracterización no destructiva mediante ensayos de corrientes inducidas utilizando sondas planas. Tesis Doctoral, Instituto Sabato, UNSAM-CNEA, 2013.

3. Wright, M., Eddy Current Testing Technology. Eclipse Scientific 2 nd ed., Ontario, Canada, 2015.

REORIENTACIÓN DE HIDRUROS ALREDEDOR DE AMPOLLAS EN VAINAS DE ZRY-4 DURANTE EL AMALMACENAMIENTO EN SECO

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

M. Evangelina De Las Heras ^{(1)°}, M. Inés Luppo ⁽¹⁾, F.R. Amoruso ⁽²⁾, Nicolás Di Cocciolo ⁽²⁾, Sebastián Muller ^(1,3), J. Ignacio Mieza^(1,3), Gladys Domizzi ^(1,3)

⁽¹⁾Gerencia Materiales, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA San Martín, Buenos Aires, Argentina

⁽²⁾ Gerencia Ciclo del Combustible Nuclear, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA San Martín, Buenos Aires, Argentina

⁽³⁾Instituto Sabato, UNSAM - CNEA, Buenos Aires, Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA San Martín, Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico: lasheras@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

En los reactores nucleares, durante la vida en servicio de los elementos combustibles ingresa hidrógeno en las vainas de Zircaloy-4 (Zry-4). Al superarse la solubilidad sólida terminal (SST) del hidrógeno precipitan hidruros de circonio en forma de placas alineadas en la dirección circunferencial de las vainas (conocidos como hidruros circunferenciales). La distribución de los hidruros se ve afectada por diversos factores tales como tensiones y en particular por gradientes térmicos. En presencia de una zona que se encuentre a menor temperatura se pueden formar concentraciones localizadas de hidruros, que debido a su menor densidad producen una elevación de la superficie, conocida como ampolla [1,2]. Las ampollas, se encuentran formadas mayoritariamente por hidruro de circonio y están rodeadas por una zona donde la fracción de hidruro de circonio respecto de la matriz genera tensiones alrededor de la ampolla que pueden superar el umbral necesario para ocasionar la precipitación de hidruros alineados en la dirección radial de la vaina (radiales). Asimismo, debido al carácter frágil del hidruro de circonio, las ampollas suelen presentar fisuras que podrían actuar como iniciadores para la rotura diferida inducida por hidruros (RDIH) [3,4].

Alcanzada la vida útil, los elementos combustibles son almacenados temporalmente, primero en pileta (almacenamiento húmedo) y luego en silos (almacenamiento en seco). En caso de existir ampollas, la tensión circunferencial, generada por la presión interna (debida a los gases de fisión) se sumaría a las tensiones que rodean la ampolla favoreciendo la precipitación y/o crecimiento de los hidruros radiales y al proceso de RDIH.

En el presente trabajo se analizó la posibilidad de precipitación de hidruros radiales alrededor de ampollas de distintos tamaños en condiciones similares a las que existirían durante el almacenamiento en seco de los elementos combustibles extraídos de la central nuclear Atucha 1 (CNA-1). Se tuvieron en cuenta las condiciones de fin de vida en servicio de las vainas de estos combustibles: concentración de H del orden de 100 ppm y presión de gases de fisión de 100 bar a 350 °C. Las muestras fueron secciones de 50 a 120 mm de largo, obtenidos a partir de vainas de Zry-4 como las utilizadas en elementos combustibles de CNA-1, de 11,9 mm de diámetro externo y un espesor de pared de 0,55 mm. Los tubos fueron hidrurados mediante carga gaseosa para lograr una concentración total entre 110 y 140 ppm de H. La formación de ampollas en los tubos hidrurados se realizó en un dispositivo en el cual se aplica un gradiente térmico localizado producido por una punta fría hacia donde migra el H, propiciando la precipitación masiva de hidruros cuando la concentración de hidrógeno alcanza la SST. En algunos de los tubos con



ampollas se realizaron Ensayos de Reorientación de Hidruros (ERH), los cuales consistieron en presurizar con argón a temperatura durante un cierto tiempo. Los ERH fueron realizados en 3 condiciones: 1) se calentó hasta 200°C, se presurizó el tubo a 75 bar, se mantuvo la temperatura/presión durante 30 días, posteriormente se quitó la presión y se enfrió hasta temperatura ambiente; 2) se calentó hasta 90 °C, se presurizó el tubo a 59 bar, se mantuvo la temperatura/presión durante 30 días, luego se quitó la presión y se enfrió hasta temperatura ambiente; 3) se calentó hasta 190 - 200 °C, se presurizó el tubo a 75 bar, se mantuvo la temperatura/presión durante 4 horas y se enfrió hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,24 °C/h bajo presión de gas interior. Por último, se realizó un análisis metalográfico de los tubos buscando la presencia de hidruros radiales reorientados alrededor de las ampollas denominándose alcance (R) a la distancia desde la interface matriz-ampolla hasta el hidruro radial más lejano de la misma. Como resultado se observó que con posterioridad a los ERH a 90 °C y 200 °C, durante 30 días, no se detectó ninguna evidencia de aumento en el R de los hidruros radiales. Las fisuras que se encontraron dentro de ampollas casi tan profundas como el espesor del tubo, permanecieron dentro de las mismas en las muestras que no fueron ensayadas, pero en las muestras ensayadas a 200 °C/75 bar y 90 °C/59 bar las fisuras alcanzaron la interfaz ampolla/matriz.

2. REFERENCIAS

1. T. Fuketa, H. Sasajima, Y. Mori, K. Homma, S. Tanzawa, K. Ishijima, S.Kobayashi, H. Kamata, H. Sakai, Behavior of preirradiated fuel under asimulated RIA condition (Results of NSRR test JM-5), Tech. Rep. JAERI research 95-078, JAERI, 1995. 2. G. D. Moan and D. K. Rodgers, AECL Report 11106, ed. by E.G. Price, Ontario Canada, 1994.

3. A. C. Wallace, Ontario Hydro Research Division, Toronto, ON, Canada, Report N°86-175 K, 1986.

4. G. Domizzi, G. Vigna, S. Bermudez and J. Ovejero-García, Hydride distribution around a blister in Zr±2.5Nb pressure tubes, Journal of Nuclear Materials, 1999. 275 pág. 255-267.

ESTUDIO DEL EFECTO DEL AGREGADO DE CARBUROS AL UO, PARA SU USO COMO COMBUSTIBLES ATF (ACCIDENT TOLERANT FUELS)- 1º ETAPA

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Martina Perczyk^{(1,2)*}, Daniel Sanchez⁽¹⁾, Carolina Komar Varela^(1,2), Rodolfo Kempf^(1,3)

⁽¹⁾ Gerencia Ciclo del Combustible Nuclear, CNEA, Av.Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.
 ⁽²⁾ Instituto Sabato, UNSAM-CNEA, Av.Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina
 ⁽³⁾ Programa Nacional de Gestión de Residuos Radioactivos, CNEA, Av.Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico (autora de contacto): perczykmartina@gmail.com

1. RESUMEN

A nivel mundial, los reactores que utilizan agua liviana (PWR) emplean UO_2 como combustible, encapsulado en vainas de una aleación de base Zr [1]. En condiciones de accidente con pérdida de refrigerante, el Zr puede generar reacciones de formación de H altamente exotérmicas, corriendo riesgo la integridad del núcleo.

Luego del accidente de Fukushima Daiichi en 2011, se comenzaron a estudiar variaciones en los combustibles para mejorar la performance en un evento de este tipo [2], por ejemplo, agregando carburos para conformar agujas o whiskers [3] y mejorar las propiedades térmicas de las pastillas. El presente trabajo forma parte de una tesis de maestría en la que se pretende estudiar el efecto del agregado de SiC y CW al UO₂ para evaluar la influencia sobre las propiedades térmicas de las muestras.

En una primera instancia, se estudiaron pastillas fabricadas en condiciones reproducibles a escala de laboratorio.

Este trabajo se realizó en el Departamento de Combustibles avanzados de la Gerencia de Ciclo de Combustible Nuclear, teniendo en cuenta los parámetros utilizados en el mismo para la fabricación de pastillas combustibles de UO₂.

Este proceso consta de las siguientes etapas: mezcla de los polvos, prensado y sinterizado. Para la fabricación de las pastillas se emplearon polvos de UO_2 , CW y SiC. Las impurezas principales de cada uno son Fe y Fe, Al, Cr respectivamente. En esta primera etapa, se fabricó un conjunto de muestras de UO_2 prensadas a distintas presiones, para evaluar el efecto de la presión de conformado en la densidad de la pastilla. Se incluyeron también dos muestras, una con SiC al 5% y una con CW al 5% prensadas a la mayor presión posible, para evaluar el mezclado. La mezcla de polvos se realizó en un mezclador a 40 rpm.

El polvo se compactó en una prensa manual de simple efecto, fabricada especialmente para el trabajo a escala de laboratorio. Consta de un punzón y una matriz estacionaria y da como resultado pastillas en verde, de dimensiones aproximadas 1,7 cm de diámetro por 0,8 cm de alto. La "densidad en verde" de las pastillas se calculó midiendo altura y diámetro utilizando un micrómetro y midiendo la masa de cada pastilla en una balanza analítica.

Luego, se realizó el tratamiento de sinterizado que consistió de las siguientes etapas:

✓ Calentamiento a 300 °C/h, hasta T= 700 °C , atm de N_2

 \checkmark Calentamiento a 300°C/h, hasta T=1650°C , atm de $\rm H_{2}$

✓ Tratamiento isotérmico a 1650°C, 2 hs, atm de H_2

✓ Enfriamiento a 300°C/h, hasta T=700°C, atm de H_2

 \checkmark Enfriamiento a 300°C/h, hasta temperatura ambiente, atm de N₂

Después del sinterizado, se midió la densidad de forma geométrica, siguiendo el mismo



procedimiento descripto para la densidad en verde. Además, y para comparar con la densidad geométrica, se midió la densidad por el método de inmersión. En la tabla 1 se presentan las densidades medidas para las pastillas en verde y sinterizadas.

Pastilla	Concentración de carburo [%]	P _{conformado} [bar]	Pastilla en verde	Pastilla sinterizada	
			ρ _{geométrica} [g/cm ³]	P geométrica [g/cm ³]	ρ por inmersión [g/cm ³]
UNI	0	300	4,85	9,96	10,10
U _{N2}	0	300	4,91	9,99	10,06
U _{N3}	0	150	4,04	8,31	10,19
U _{N4}	0	200	4,46	9,23	10,14
U _{NS}	0	240	4,62	9,32	10,00
U _{N6}	0	250	4,96	9,67	9,99
U _{N7}	0	280	5,27	9,80	10,14
CW-U1	5 - CW	300	5,35	10,14	10,40
SiC-U ₁	5 - SiC	300	4,76	9,80	10,03

Tabla 1. Densidad $[g/cm^3]$ geométrica de las pastillas "en verde" y densidad $[g/cm^3]$ (geométrica y por inmersión) de las pastillas sinterizadas en función de la presión de conformado [bar].

A partir de los resultados observados hasta ahora, se pueden obtener las siguientes conclusiones: Se encuentra una dependencia importante de la presión de conformado en la densidad final de las pastillas sinterizadas. Se decide trabajar en el rango de presiones de 280-300 bar durante el prensado y conformado de las pastillas.

La duración del tratamiento isotérmico podría modificar la densidad de las pastillas sinterizadas. En una siguiente etapa, se aumentará el tiempo del tratamiento isotérmico para poder aumentar la densidad final.

2. REFERENCIAS

1. Olander, "Nuclear fuels- Present and future", Journal of Nuclear Materials, (389) 2009, 1-22

2. NEA (2018), "State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels", Nuclear Science, OECD Publishing, Paris, https://doi.org/10.1787/9789264308343-en.

3. Dennis S. Tucker, Yaqiao Wu, Jatuporn Burns, "Uranium migration in spark plasma sintered W/UO2 CERMETS", Journal of Nuclear Materials, Volumen 500, 2018, 141-144

FABRICACIÓN EN EL CENTRO ATÓMICO CONSTITUYENTES DE LA ALEACIÓN NUCLEAR Zr-1%(Nb, Ta) DE PATENTE NACIONAL

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Sergio Ilarri ⁽¹⁾, Dante P. Quirós⁽²⁾, Mario A. Acosta⁽¹⁾, Cristian Alderete⁽¹⁾, Alicia E. Ares⁽³⁾, Pedro A. Ferreirós⁽²⁾, Gerardo H. Rubiolo⁽²⁾, Paula R. Alonso^{(2)*}

⁽¹⁾ Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida General Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina ⁽²⁾ Comisión Nacional de Energía Atómica – Universidad Nacional de San Martín, Avenida General Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Universidad Nacional de Misiones (UNaM). Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN). Instituto de Materiales de Misiones (IMAM). Programa de Materiales y Fisicoquímica (ProMyF).

*Correo Electrónico (autor de contacto): pralonso@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

El uso de los reactores nucleares como fuente de energía es clave para la provisión de energía de base junto con la energía hidráulica, y su construcción, operación y mantenimiento serán óptimos si se maximiza el uso de materiales y equipamiento de fabricación nacional. Uno de los grandes grupos de materiales nucleares lo conforman las aleaciones base circonio, que se utilizan en elementos de combustible y estructurales en reactores refrigerados con agua pesada. En las centrales CNAI y CNAII el Zircaloy-4 (aleación base circonio con agregado de Sn, Fe y Cr como principales aleantes) se utiliza en los canales refrigerantes [1].

Sin embargo, esta aleación presenta problemas de corrosión que, por ejemplo, motivaron el reemplazo de los canales refrigerantes de CNAI en 1988 [2]. Actualmente, se contempla el uso de aleaciones sustitutas con otros aleantes, como el Nb. Estas aleaciones están además siendo estudiadas para reactores de mayor quemado y temperaturas más altas [3]. Entre las aleaciones comerciales actualmente en uso y de aplicación en alto quemado se destacan las aleaciones tipo M5 (Zr - Nb-1%en peso -O 0.135%en peso) de origen francés y E110 (Zr - 1%en peso Nb - 0.04 a 0.06 % en peso O) de origen ruso. Su particularidad reside en la mejora de su resistencia a la corrosión, debida a la microestuctura bifásica consistente en una fina dispersión de precipitados de estructura cúbica centrada en el cuerpo ricos en Nb en una matriz base circonio hexagonal, cuyo escaso contenido de Nb queda determinado por la solubilidad de Nb en Zr. Una variante recientemente patentada en Argentina y desarrollada en la Comisión Nacional de Energía Atómica [4] es una aleación que incorpora Ta en pequeñas cantidades y mejora de este modo la estabilidad de la aleación bifásica a temperaturas más altas. Se ensayó un proceso termomecánico a escala laboratorio que permitió la reproducción de la microestructura buscada junto con un buen comportamiento a la corrosión según norma ASTM G2 [5-7]. Nuestro objetivo es dar el salto a la fabricación de la aleación a mayor escala caracterizando el proceso de fabricación en un horno propio de arco con electrodo consumible adaptado para este fin.

Se trabajó en la adaptación de un Horno Eléctrico al Vacío marca Centorr existente en la Planta Piloto de Aleaciones Especiales (PPAE) al del proceso de Refusión por Arco al Vacío (proceso VAR) con el fin de fundir una mayor cantidad de material, aproximadamente 77 cm³, y obtener ventajas de homogeneidad del producto final características del proceso VAR. La PPAE cedió recientemente un horno que funciona por el proceso VAR con capacidad de 1300 kg y que debía ser reacondicionado, a la Planta Piloto Fábrica de Aleaciones Especiales del Centro Atómico Ezeiza (PPFAE - CAE). El objetivo es disponer de un horno con el mismo proceso pero de pequeña escala, e implementar una interacción entre ambos sectores, circunscribiendo las etapas de desarrollo a la PPAE y las de fabricación a PPFAE.

En base a la información obtenida de la literatura [8], se logró dimensionar el horno, elaborar los

planos del conjunto de lingotera y electrodo, sistema de refrigeración y cremallera para el descenso del electrodo.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

La cremallera actualmente es accionada manualmente, pero el objetivo final es su automatización. El movimiento de descenso del electrodo de refusión, durante la fusión, debe mantener una distancia constante entre el electrodo y el lingote que va solidificando, de tal forma de evitar la interrupción del arco eléctrico o el contacto entre electrodo y lingote sólido. La construcción del sistema automático será motivo de futuros trabajos. El conjunto de la lingotera es refrigerado por agua, por lo que cualquier poro en las soldaduras o mal sellado de juntas perjudicarían el vacío del horno. Con el fin de controlar el hermetismo del circuito de agua de refrigeración de la lingotera se realizó un ensayo de estanqueidad por vacío. El diseño del electrodo está determinado por la corriente que él puede conducir para producir un lingote satisfactorio. Si es de diámetro pequeño dará arcos más estables, pero si es demasiado pequeño se obtendrá una temperatura excesiva. La relación del diámetro del electrodo y el diámetro del molde debe establecerse de modo que ambos sean similares para que el baño de metal fundido pueda ser calentado ampliamente en toda su superficie. Por otro lado, debe ser mantenida una cierta diferencia para evitar que el arco choque con la pared del molde.

El horno permite el uso de dos lingoteras de diferente geometría construidas por este grupo de trabajo. El diámetro interior de la lingotera de menor diámetro es de 40 mm. Para diámetros de lingote entre 25,4 y 50,8 mm se recomiendan diámetros de electrodo de materiales como el Zr o Ti de 9,5 a 19 mm. Para este primer ensayo de electrodo se decidió por lo tanto un diámetro de 15 mm. La longitud final del lingote deberá ser de 60 mm, por lo que la longitud del electrodo se estableció en 50 mm teniendo en cuenta que parte del material a fundir debe encontrarse inicialmente en la parte inferior del crisol para establecer el contacto eléctrico y formar el primer líquido. Se utilizó material base Zr-2,5%Nb. La composición fue medida por la técnica de espectrometría LASER (LIBS) en laboratorios de la Gerencia Materiales del Centro Atómico Constituyentes por comparación con una muestra de composición conocida. El material para la confección del electrodo fue trozado, soldado y luego mecanizado a la geometría final. Se muestra en este trabajo el conjunto de ambas lingoteras con sus sistemas de refrigeración y el electrodo fabricado para los ensayos.

2. REFERENCIAS

1. R. Piquin, P. Zanni, J. SAM CONAMET, SIMPOSIO MATERIA 2003, trabajo12-11.

2. J. M. Guala, Boletin Energético CNEA, 2003. AÑO VI (11).

3. Y.H.Jeong, H.G.Kimb, T.H.Kim, Journal of Nuclear Materials, 2003. (317):pp. 1-12.

4. P.R. Alonso, P.A.Ferreirós, M.D.Forti, P.H.Gargano, L.Kniznik, L.A.Lanzani, G.H.Rubiolo, Inventores, Patente de Invención N°: AR110991B1, Aleación de circonio con resistencia a la corrosión y temperatura de servicio mejorada para usar en el revestimiento del combustible y las partes estructurales del núcleo de un reactor nuclear, otorgada a la CNEA (80%), UNSAM (10%); UTN (5%); CONICET (5%), por el INPI a través de la DI-2021-270-APN-ANP#INPI del día 31 de agosto de 2021.

5. Pedro A Ferreirós; Paula R Alonso; Gerardo H Rubiolo,Effect of Ti additions on phase transitions, lattice misfit, coarsening, and hardening mechanisms in a Fe2AIV-strengthened ferritic alloy; JALCOM, Volume 806, 25 (2019), Pages 683-697

6. P.A. Ferreirós, P.R. Alonso, D.P. Quirós, E. Zelaya, G.H. Rubiolo. Accurate quantitative EDS-TEM analysis of precipitates and matrix in equilibrium (α + β)Zr-1Nb alloys with Ta addition. Journal of Alloys and Compounds, 2020. (847) 156372

7. P. A. Ferreirós, E. C. Savoy Polack, L. A. Lanzani, P. R. A., P. D. Quirós, J. I. Mieza, G. H. Rubiolo, Effects of thermomechanical process on phase transitions, hydrogen solubility and corrosion of Ta-modified Zr-1Nb alloys. Journal of Nuclear Materials, 2021. (553) 153039

8. O.Z. Rylsji, H.V. Kinsey, A vacuum arc melting furnace for refractory metals. pp.69-76, Eds. W.E. Kuhn, Arcs in inert atmospheres and vacuum, John Wiley and Sons, 1956.

9. Leyt, Los procesos de fusión por arco de metales reactivos, CNEA-TE-3/41, 1970. Comisión Nacional de Energía Atómica dependiente de Presidencia de la Nación, Departamento de Metalurgia, Buenos Aires, Argentina.

FUNDICIÓN DE ALEACIÓN Ag15In5Cd

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Matías Todarelli⁽¹⁾, Mario Acosta⁽²⁾, Cristian Alderete⁽²⁾, Ariel Danon⁽¹⁾, Paula Alonso⁽¹⁾*, Sergio Ilarri⁽²⁾

⁽¹⁾Comisión Nacional de Energía Atómica – Universidad Nacional de San Martín, Avenida General Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida General Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): pralonso@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

La Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) ha abordado entre sus proyectos principales el diseño, desarrollo y fabricación de la primera central nucleoeléctrica de diseño 100 por ciento argentino, la "Central Argentina de Elementos Modulares" CAREM25 [1]. El elemento combustible integra en su estructura las barras absorbentes, compuestas según la especificación de diseño por la aleación Ag15In5Cd.

La fabricación de estas barras fue encargada a la División Aleaciones Especiales (DAE), de la Gerencia Materiales del Centro Atómico Constituyentes, y se realizarán en la Planta Piloto de Aleaciones Especiales de dicha Gerencia. Las especificaciones para la fabricación de las pastillas que integrarán las barras están siendo elaboradas por la DAE con las restricciones de geometría, dimensiones y rugosidad especificadas en el plano PL-CAREM25F-103-C0630 y de composición según la norma ASTM C 752–03 (Tabla I).

Elemento	% en peso
Indio	$15,00 \pm 0,25$
Cadmio	$5,00 \pm 0,25$
Total de impurezas	máx 0,50
Plata	resto
Plomo	máx 0,03
Bismuto	máx 0,03

 Tabla I. Especificaciones de composición según norma ASTM C 752 – 03

Los trabajos para lograr el objetivo de fabricación de las pastillas absorbentes se iniciaron con el diseño del método de fundición y colada de la aleación ternaria, e involucra una serie de ensayos de validación. Ensayo de fundición y colada 1. Se obtuvieron dos lingotes, uno de 20 mm de diámetro y 200 mm de longitud y otro de 25 mm de diámetro y 180 mm longitud. Se utilizó crisol de carburo de silicio de 8 puntos. La colada se hizo en lingoteras de acero (diámetro 20 mm) y grafito (diámetro 25 mm). De los lingotes resultantes se cortaron muestras para medición de composición en microsonda electrónica (lo que se informa en otro trabajo en este Congreso), y se preparó viruta para medición de impurezas por el método de ICP masa, en laboratorios de la Gerencia Química del CAC. Los resultados de medición de impurezas mostraron contenidos de Pb y Bi por debajo de los límites aceptados. Se tomaron muestras de gases emitidos durante la fundición y colada, en dos puntos (lingotera y crisol) y fueron analizados por la División Servicios Analíticos del CAC, con el objetivo de determinar si los contenidos de Cd en los humos eran aceptables para el ambiente laboral. Se midió una cantidad de $0.183 \ \mu g/m^3$ y una cantidad menor a $0.042 \mu g/m^3$ en las cercanías de lingotera y crisol respectivamente, ambos valores aceptables según el valor de 10 µg/m³ establecido por la Resolución 295 / 2003 del Ministerio de Trabajo, Empleo y Seguridad Social. Los resultados de terminación superficial fueron



aceptables, no se observaron rugosidades ni poros. Por otro lado, los análisis de composición por microsonda no aseguraron una composición dentro de los límites requeridos. Por este motivo se decidió modificar el método de fundición y colada.

Ensayo de fundición y colada 2. Se diseñó un proceso de fundición que asegurara la mejor mezcla de los elementos con la menor emisión de gases, en base al análisis de las temperaturas de fusión y presiones de vapor de los tres componentes, Ag, In y Cd. Con el objetivo de mejorar la protección frente a la oxidación durante la fusión, se utilizó una cobertura de grafito mezclado con un 20 % de escoria y grafito ya utilizado de coladas anteriores de modo de saturar la superficie con óxido de indio. Se reguló la potencia de alimentación de la bobina del horno de inducción para minimizar la turbulencia y de este modo minimizar la emisión de gases durante la fusión. Se diseñó un molde de acero y recubrimiento interno de grafito y geometría cónica, todas ellas características apropiadas para garantizar la obtención de un lingote libre de porosidad. Se decidió provocar la solidificación direccional con extracción de calor por la base del lingote para aumentar el gradiente térmico y de este modo minimizar la formación de poros. La geometría elegida fue cónica para lograr mayor distribución de masa caliente en la zona de alimentación del molde, asistida además por el uso de un manguito exotérmico. Previamente a la fusión del material de la aleación de interés, se realizaron ensayos de fusión y colada para determinar las condiciones de mejora de los gradientes térmicos con material de aluminio disponible en el sector. Para ello se dispusieron termocuplas a lo largo de la lingotera en la dirección de soldificación. Los ensayos permitieron mejorar la geometría de diseño, y descartar una pintura de óxido de circonia en función del mejor comportamiento de una pintura de grafito. En el ensayo de fusión y colada del material base plata se utilizó la misma lingotera instrumentada.

Las mediciones de temperatura permitieron determinar la temperatura de colada (1100 °C) y de liquidus. La carga de crisol fue de 2500 g y el peso del lingote resultó en 2350 g. Se muestra en la Figura 1 la macroestructura resultante.

Paralelamente, se tuvo en cuenta la necesidad de caracterizar la aleación desde sus propiedades mecánicas y térmicas para el posterior mecanizado del lingote. Para ello se realizaron análisis por calorimetría diferencial de barrido para la determinación de la temperatura de solidus y tratamientos isotérmicos variando temperaturas y tiempos para determinar la temperatura de recristalización para el material fundido. Se muestran los resultados.



Figura 1. Lingote de Ag15In5Cd. Lingote pulido mostrando la medida y lingote atacado mostrando la macroestructura. La zona amplificada corresponde al rectángulo marcado sobre el lingote.

2. REFERENCIAS

1. Comisión Nacional de Energía Atómica. Plan Estratégico 2015-2025, 2015. CNEA, Buenos Aires, Argentina.



Ricardo Martín Sanabria ^{(1,2)*}, Marcela Inés Mirandou ^(1,3), Sergio Fabián Aricó ^(1,3)

⁽¹⁾ Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Instituto de Tecnología e Ingeniería, Universidad Nacional de Hurlingham, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Instituto de Tecnología "Jorge Sabato", Universidad Nacional de General San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): ricardosanabria@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

En el área de los reactores de investigación y producción de radioisótopos, resulta de vital importancia encontrar un combustible de alta densidad que permita disminuir el enriquecimiento, i.e. la proporción del isótopo físil 235U, llevándolo a un valor inferior al 20 % [1]. La comunidad internacional ha puesto un importante esfuerzo en estudiar diversas variantes surgiendo como posible solución la utilización de una aleación uranio-molibdeno (U-Mo) dispersa en una matriz de aluminio-silicio (Al-Si). Los principales resultados de las investigaciones realizados en pares de difusión utilizando aleaciones comerciales Al-Si, mostraron una importante acumulación de Si en la zona de interacción (ZI) y la disolución de los precipitados ricos en Si en la región contigua a esta zona. Estos mismos resultados fueron observados en el estudio de miniplacas o placas dispersas sugiriendo que la ZI que rodea las partículas combustibles, puede ser considerada una "capa protectora" si se tiene en cuenta el comportamiento bajo irradiación de este sistema [2].

Dado que el crecimiento de la mencionada ZI se inicia durante el proceso de fabricación, el cual involucra diversos pasos de laminación en caliente, resulta de vital importancia el estudio sistemático de las características morfológicas, la concentración y las fases que conforman esta ZI para distintas concentraciones de Si en la matriz de Al-Si. Con este objetivo se fabricaron seis aleaciones binarias Al-Si con concentraciones de Si de 0.6, 2, 4, 5.2, 6 y 7.1 % en peso y se confeccionaron seis multipares de difusión utilizando la aleación U-7 % en peso Mo (U-7Mo) los cuales fueron tratados isotérmicamente durante 1.5 h a 550 °C. La Tabla 1 resume la conformación de los multipares.

1	Al-0.6Si	U-7Mo	Al-5.2Si
2	Al-2Si	U-7Mo	Al-6Si
3	Al-4Si	U-7Mo	Al-7.1Si
4	Al-2Si	U-7Mo	Al-5.2Si
5	Al-0.6Si	U-7Mo	Al-7.1Si
6	Al-4Si	U-7Mo	Al-6Si

Tabla 1. Configuración de los seis multipares de difusión.

En una primera etapa se estudió la morfología de la ZI correlacionando su tamaño y homogeneidad en espesor con la concentración de Si en la matriz de Al-Si y el estado cristalográfico de la aleación U-Mo. Los resultados más relevantes, presentados en [3] indicaron una importante concentración de Si en las ZI formadas en los pares de difusión para los que se



utilizaron aleaciones Al-Si con concentraciones de Si $\geq 2\%$ y que el aumento en la concentración de Si tendría un efecto positivo, ya que promueve la formación de ZI más uniformes en espesor, además se pudo establecer que la misma resulta ser dependiente de las variaciones en el estado cristalográfico de la aleación U-Mo ocurridas durante el tratamiento térmico, existiendo una asociación entre los sectores de mayor crecimiento de la ZI con regiones dentro del U-Mo en las que la fase γ U original evoluciona a las fases de equilibrio a temperatura ambiente mediante descomposición celular.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

En este trabajo se presentan los resultados correspondientes a las mediciones de concentración y la identificación de estructuras cristalinas de las fases que conforman las ZI crecidas por interdifusión entre U-7Mo y las aleaciones Al-2Si (multipares 2 y 4) y Al-5.2Si (multipares 1 y 4). La identificación de las estructuras cristalinas de las fases que forman las diferentes ZI se realizó mediante difracción de ravos X (XRD por sus siglas en inglés) para lo cual las muestras fueron pulidas de manera tal de favorecer la exposición de la ZI. Para los estudios de concentración se utilizó la técnica de microscopía dispersiva en longitud de onda (WDS por sus siglas en inglés) y se realizaron entre 8 y 10 barridos transversales de 15 a 30 determinaciones por cada uno de ellos con un paso de 1 micrón. En relación al análisis de los multipares conformados con la aleación Al-5.2Si, mediante la utilización de diagramas ternarios U-Mo, Al y Si, se pudo concluir que existen tres concentraciones diferentes dentro de la ZI lo cual está en concordancia con lo observado en las imágenes. El porcentaje de Si en todas ellas es muy superior al de la aleación binaria llegando a valores del orden de 55 % at. Si para las determinaciones realizadas en la región contigua al U-Mo. Con respecto a la ZI formada entre U-Mo y Al-2Si se observó que el estado cristalográfico del U-Mo resulta ser una variable de importancia en el crecimiento de la ZI identificándose regiones compuestas únicamente por U, Mo y Al. Cabe destacar que ésta sería una condición poco deseada si se tienen en cuenta los resultados obtenidos de los ensayos de irradiación de este tipo de combustibles.

2. REFERENCIAS

1. Snelgrove J., Hofman G, Meyer M., Trybus C., Wiencek T., Nucl. Eng. & Des, 1997, 178, p. 119.

^{2.} Ripert M., Marelle V., Iltis X., Palancher H., Valot CH., Charollais F., Tiratay X., Lemoine P., Van den Berghe S., Leenears A., Jarouse C., Transaction 15th RRFM 2011, Roma, Italia, 2011, p. 241.

^{3.} Sanabria R., Mirandou M., Caracterización de la zona de interacción crecida por interdifusión entre aleaciones binarias U(Mo) y Al(Si), 60 Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales – JIM 2017, San Martín, Provincia de Buenos Aires, 17 y 18 de Agosto de 2017.



Alejandra Benhaim^{(1),} Marcela Mirandou^(2,3), Sergio Aricó^{(2,3)*}

⁽¹⁾ Gerencia de Reactores y Centrales Nucleares, Gerencia de Área Energía Nuclear (GAEN), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Avda. Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina. ⁽²⁾ Gerencia Materiales, GAEN, CNEA.

⁽³⁾ Instituto de Tecnología "Jorge Sabato", Universidad Nacional de General San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): arico@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

En la División Elementos Combustibles para Reactores de Investigación del Departamento Combustibles Nucleares de CNEA, se fabrican blancos de aluminuro de U de bajo enriquecimiento para producir ⁹⁹Mo por fisión. La fabricación de los blancos de irradiación contiene una serie de etapas que involucran procesos termomecánicos. Dichas etapas son las encargadas de promover la interdifusión entre las partículas iniciales del material dispersante compuesto por aluminuro de U y la matriz de Al. El resultado de esta interdifusión es la transformación casi completa del UAl² (y parte del Al de la matriz) en las fases UAl³ y UAl⁴, siendo los parámetros del proceso de fabricación los que definen la cinética de las transformaciones de fases que ocurren en el núcleo. Si se pretende evaluar la calidad del producto final, parámetros como: la densidad de U en el núcleo, la fracción volumétrica de fase dispersa y/o la porosidad requieren de resultados cuantitativos en cuanto a las fases presentes y no de un análisis cualitativo. Es aquí donde la estrategia para poder obtener no sólo qué fases están presentes sino en qué proporción, resulta fundamental. En este sentido, obtener valores de fracción de fase transformada o porcentaje relativo de cada fase identificada es posible a partir de dos planteos bien distintos. Uno de ellos es puramente teórico, está relacionado con la aplicación de teorías de cinética de transformaciones de fases en sistemas multicomponentes, y resulta impracticable al momento de evaluar la posible modificación de un parámetro del proceso de fabricación en un tiempo razonable. Existe un segundo planteo, que es mayormente empírico y es el que convendría aplicar cuando se pretende determinar cambios en un conjunto de situaciones puntuales. Parte de la estrategia de cálculo de este último planteo está claramente descripta en la guía de conversión de núcleos para reactores de investigación [1].

En este trabajo se pretende sentar las bases para poder medir de manera eficiente la porosidad en el núcleo de un blanco de irradiación y poder medir los cambios de porosidad que podrían ocurrir entre las diferentes etapas del proceso de fabricación. Para ello, se proponen algunas situaciones que permiten evaluar con precisión aceptable cómo evoluciona el volumen sólido del núcleo.

La porosidad se mide a partir del volumen total del núcleo y el volumen sólido del mismo (V_s). El aumento de la porosidad durante el proceso de fabricación es una consecuencia de la evolución de ambos volúmenes. Por ello, el desafío para medir eficientemente la porosidad radica en cómo medir V_s . Teniendo en cuenta que el núcleo es inhomogéneo (está compuesto por diversas fases) se deberán considerar los aportes parciales de todas las fases.

En el trabajo se estudia cómo medir el volumen sólido al finalizar una etapa del proceso de fabricación y cómo varía dicho volumen entre las diferentes etapas a partir de las fracciones volumétricas de los componentes del material dispersante (los aluminuros de U). Se presentan



cálculos predictivos para algunas situaciones particulares de interés tecnológico, como, por ejemplo, obtener la fracción volumétrica de Al remanente ante una composición determinada del dispersante al finalizar una etapa del proceso de fabricación. Se proponen además, un conjunto de técnicas de caracterización microestructural para poder medir la fracción volumétrica de cada fase.

Una primera aproximación para poder estudiar la cinética de las transformaciones de fases que ocurrirían en el núcleo durante el proceso de fabricación es considerar los procesos termomecánicos como si fuesen puramente térmicos. Esta aproximación cobrará singular interés debido a que la etapa del proceso que debiera ser principalmente evaluada al momento de querer maximizar la transformación de la fase UAl² es, sin dudas, el tratamiento térmico final [2]. A partir de esta hipótesis, se podrán diseñar experiencias utilizando muestras fabricadas en idénticas condiciones a las que se utilizan al momento de iniciar el proceso de fabricación de blancos (denominadas compacto) que serán sometidas a un proceso térmico equivalente al que experimentarían si formaran parte de la fabricación de un blanco real. Las magnitudes elegidas para medir durante estas experiencias surgen de ensayos calorimétricos. En consecuencia, el calor específico a presión constante y/o las entalpías de formación de las fases serán evaluados para obtener de un modo indirecto las fracciones de fase transformada en cada instante del ensayo. Finalmente, se describe el procedimiento que se aplicará a muestras especialmente diseñadas para estudiar la cinética de las transformaciones de fases que ocurrirían en el núcleo durante el proceso de fabricación.

2. REFERENCIAS

1. J.E. Matos and J.L. Snelgrove, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Research Reactor Core Conversion Guidebook, Volume 4: Fuels (Appendices I-K), IAEA-TECDOC-643, IAEA, Vienna (1992).

^{2.} S. Aricó, M. Mirandou y R. Sanabria, Identificación de fases presentes en núcleos de blancos de irradiación al finalizar cada etapa del proceso de fabricación. IT-GMAT-94/18, CNEA (2018).



Alejandra Benhaim ⁽¹⁾, Pablo Reynoso Peitsch ⁽²⁾, Marcela Mirandou ^(2,3), Sergio Aricó ^{(2,3)*}

⁽¹⁾Gerencia de Reactores y Centrales Nucleares, Gerencia de Área Energía Nuclear (GAEN), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Avda. Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina. ⁽²⁾Gerencia Materiales, GAEN, CNEA.

⁽³⁾ Instituto de Tecnología "Jorge Sabato", Universidad Nacional de General San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): arico@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Argentina es un país con amplia trayectoria en la fabricación de blancos de irradiación para la producción de radioisótopos medicinales como el ⁹⁹Tc a partir de la obtención de ⁹⁹Mo por fisión. El núcleo de estos blancos se obtiene mediante la mezcla de partículas de UAl² (compuesto portador del U) y de Al (matriz); la compactación de las mismas y una serie de etapas las cuales involucran procesos termomecánicos. Estos procesos son los responsables de la interdifusión entre el UAl² y parte del Al, siendo el resultado final la transformación casi completa de UAl² en las fases UAl³ y UAl⁴. Sabiendo la importancia que tienen los distintos parámetros del proceso de fabricación en la cinética de transformación de fases ocurrida en el núcleo y dada la necesidad de evaluar la calidad del producto final, variables como la densidad de U en el núcleo, la fracción volumétrica de fase dispersa y/o la porosidad requieren de resultados cuantitativos en cuanto a las fases presentes y no de un análisis cualitativo. Basándose en las definiciones presentadas en el documento técnico [1], la porosidad en el núcleo de un blanco de irradiación puede ser evaluada midiendo el volumen total del núcleo (valor que se mide habitualmente) y el volumen sólido del núcleo. En el informe [2] se presentan desarrollos teóricos, se definen las variables a considerar y se proponen algunas situaciones para medir el volumen sólido en el núcleo de plaquitas planas y evaluar el cambio de dicho volumen producido exclusivamente por transformaciones de fases. Los desarrollos que allí se detallan permitirán obtener con precisión aceptable cómo evoluciona el volumen sólido del núcleo a partir de la medición de las fracciones volumétricas de cada fase presente en el material dispersante.

En el informe [3] se describen los modelos teóricos que permiten obtener las fracciones volumétricas de cada fase a partir de la medición de propiedades del material. Es sabido que el proceso termomecánico de fabricación de blancos implica la combinación de etapas en las que se realizan tratamientos isotérmicos y pasos de laminación en caliente. Entonces, para medir la propiedad del material en un equipo convencional se deberán planificar experiencias adecuadas. En el mencionado informe se sugiere que las experiencias deberán ser desarrolladas en muestras especialmente diseñadas que reproduzcan el proceso térmico que se aplica para la fabricación de los blancos de irradiación. Las propiedades del material elegidas para evaluar en un primer grupo de experiencias son: el calor específico y/o las entalpías de formación de las fases. Las mediciones por calorimetría permiten evaluar la energía térmica (Q) que recibe/entrega una muestra al ser sometida a un proceso de calentamiento/enfriamiento en función de la temperatura de la muestra (T). En general, la relación entre dicha energía, la masa de la muestra y las variaciones de temperatura permiten definir la capacidad calorífica de la muestra ©. La relación que vincula Q, T y C depende del tipo de muestra a ensayar (homogénea, heterogénea), la



condición en la que se encuentra al iniciar el ensayo (equilibrada previamente, mezcla de polvos) y las condiciones impuestas al mismo (manteniendo presión externa constante, etc). En todos los casos, dicha relación puede ser escrita en función del calor específico de cada una de las fases individuales identificables en la muestra teniendo en cuenta la fracción volumétrica de cada una de ellas a cada temperatura. En consecuencia, C será evaluado para obtener, de un modo indirecto, las fracciones de cada fase presente en cada instante del ensayo mientras se experimente un calentamiento/enfriamiento. El objetivo general de la investigación es medir las fracciones volumétricas de cada fase presente en diferentes tipos de muestras relacionadas con la fabricación de blancos de irradiación para la producción de radioisótopos (aluminuros de U, compactos, etc.) a partir de la determinación experimental de su capacidad calorífica.

Para medir C en una muestra utilizando un calorímetro DSC se conocen diferentes métodos [4]. Los ensayos se han programado para ser analizados aplicando el procedimiento "clásico" de tres pasos. Las experiencias se realizaron en el calorímetro DSC – SETARAM – Labsys Evo del Laboratorio de Técnicas Dinámicas de la Gerencia Materiales. En el presente trabajo se analizan los resultados de la primera etapa de la investigación en la que se ensayaron muestras de Al puro. Los valores de $C_{p,Al}(T)$ se presentan en la Figura 1. Se incluyen datos extraídos de la bibliografía para evaluar la calidad de los resultados [1, 5].



Figura 1. $C_{p,Al}(T)$ calculado a partir de las experiencias del ensayo.

En calentamiento, los resultados del ensayo se diferencian en menos del 6 % de los reportados en la bibliografía en todo el intervalo de temperaturas. En enfriamiento, solo se observan diferencias significativas a temperaturas cercanas a los 150 °C en donde los resultados del ensayo son menores que los informados en la bibliografía en menos del 5 % y van disminuyendo con el aumento de la temperatura (entre 300 °C y 500 °C las diferencias son menores al 2 %). Estos valores son aceptables para el objetivo general de la investigación.

2. REFERENCIAS

1. J.E. Matos and J.L. Snelgrove, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Research Reactor Core Conversion Guidebook, Volume 4: Fuels (Appendices I-K), IAEA-TECDOC-643, IAEA, Vienna (1992).

2. S. Aricó, M. Mirandou y A. Benhaim, "Cambio de volumen en el núcleo de plaquitas planas producidos exclusivamente por transformaciones de fases", IT-GMAT-114/18, CNEA (2018).

3. S. Aricó, M. Mirandou y A. Benhaim, "Evolución de volumen sólido en el núcleo de plaquitas planas producidos exclusivamente por transformaciones de fases", IN-EN_GMAT-LABUAM-001, CNEA (2019).

4. G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger and H.- J. Flammersheim, "Differential Scanning Calorimetry", Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2003).

5. M.W. Chase Jr., NIST-JANAF Themochemical Tables, Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998



Teobaldo E. Torres^{(1,2)*}, David Rondón Brito^{(2,3,4)+}, Esteban A. Sánchez^(1,2,4), Alfredo Tolley^(1,3)

⁽¹⁾ Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CNEA-CONICET, R8402AGP, Av. Exequiel Bustillo 9500, Bariloche, Argentina.

⁽²⁾ Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, R8402AGP, Av. Exequiel Bustillo 9500, Bariloche, Argentina.

⁽³⁾ División de Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, CNEA, Av. E. Bustillo 9500, 8400, S.C. de Bariloche, Argentina.

⁽⁴⁾ División de Física de Superficies, Centro Atómico Bariloche, CNEA, Av. E. Bustillo 9500, 8400, S.C. de Bariloche, Argentina.

⁺ Actualmente en: Centro Atómico Ezeiza, CNEA, Presbítero Juan González y Aragón N°|15 (B1802AYA), Ezeiza, Buenos Aires

*Correo Electrónico (autor de contacto): teobaldotorresmolina@gmail.com

1. RESUMEN

La creciente demanda en el desarrollo de nuevos materiales, capaces de soportar la integridad mecánica en altas temperaturas y altas dosis de irradiación en los componentes estructurales de reactores de generación IV y en componentes de primera pared en reactores de fusión, constituyen una de las motivaciones principales en el estudio de nuevas aleaciones metálicas [1]. Con el objetivo de estudiar la influencia de la microestructura sobre los efectos de la irradiación, en este trabajo se irradiaron muestras de Al puro y de una aleación de Al-Cu-Si-Ge con una alta densidad de precipitados, con iones de He de 20 keV a temperatura ambiente. Análisis por microscopia electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS), fueron realizados en láminas delgadas de sección perpendiculares a la

superficie irradiada, preparadas en un microscopio de iones y electrones focalizados (FIB-SEM), para caracterizar la distribución en profundidad del He implantado (Figura 1a). En la muestra de aluminio puro se observaron burbujas de He, con un tamaño levemente mayor al observado en muestras de geometría plana. Los espectros EELS muestran un pico correspondiente al He (Figura 1b) [2].

En la muestra de la aleación Al-Cu-Si-Ge, en la cual no se observaron burbujas de He luego del proceso de implantación en muestras de geometría plana, se observaron burbujas de He facetadas con un tamaño máximo de alrededor de 6 nm a una distancia de aproximadamente 160 nm de la superficie irradiada (Figura 1d y 1e). Los resultados indican que durante la preparación de la lámina delgada se produce un calentamiento local. Este calentamiento induce el crecimiento de las burbujas en la muestra de Al puro y la formación de las burbujas de He en la aleación. Se observa que la alta densidad de precipitados en la aleación provoca una marcada diferencia en la evolución de la microestructura del material ante la irradiación con iones de He.



MAR DEL PLATA

DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

.

Figura 1. a) Imagen SEM mostrando el pulido final en una de las lamelas obtenidas, b) Espectro EELS mostrando los picos característicos de los plasmones del Al y el pico del He. Histogramas de tamaños de las burbujas observadas en los primeros 160 nm y a partir de los 160 nm de profundidad c) y f). d) y e) distribución de tamaños de burbujas esféricas y facetadas en función de la profundidad

2. REFERENCIAS

S. J. Zinkle, G. S. Was, Material challenges in nuclear energy. Acta Materialia, 2013. 61: p. 735-758.
 W. Jäger, R. Manzke, H. Trinkaus, G. Crecelius, R. Zeller, Density and pressure of helium in small bubbles in metals. Journal of Nuclear Material, 1982. 111-112: p. 674-680.



Valentina M. Stella^{(1)*}, Sergio R. Soria^{(2),(3)}, Javier R. Santisteban^{(3),(4)}

⁽¹⁾ Instituto Balseiro (IB), Universidad Nacional de Cuyo, CNEA, Av. Bustillo 9500, Centro Atómico Bariloche, San Carlos de Bariloche, Argentina.

⁽²⁾ CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), Argentina.

⁽³⁾ Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, Argentina ⁽⁴⁾ Comisión Nacional de Energía Atómica, Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (LAHN) Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): valentina.stella@ib.edu.ar

1. RESUMEN

Las aleaciones base Zr poseen una excelente combinación de propiedades neutrónicas y mecánicas, presentando buena resistencia mecánica y a la corrosión junto con una baja absorción de neutrones. En la actualidad, la mayoría de los reactores nucleares en operación utilizan este tipo de aleaciones en vainas de elementos combustibles, tubos de presión y tubos de calandria. Durante la operación normal de un reactor de potencia, los componentes internos están sometidos a altas presiones y temperaturas por lo que en las zonas en contacto con el refrigerante, que puede ser agua liviana o agua pesada, se producen procesos de oxidación, originando el ingreso de hidrógeno dentro del material lo que puede llevar a un proceso de fragilización por hidrógeno. En particular, las aleaciones de Zr se ven afectadas por la fractura diferida por hidruros o DHC (Delayed Hydride Cracking), un mecanismo relacionado con la difusión de H a zonas donde existe un concentrador de tensiones, como la punta de una fisura, lo que genera la propagación de la misma, con la consecuente falla anticipada del componente. Por lo tanto, un aspecto importante a conocer en estos materiales es la velocidad de migración del H a las temperaturas de servicio, lo que está directamente relacionado con su coeficiente de difusión.

Debido a que el H presenta una atenuación varias veces mayor que el Zr frente a los neutrones fríos, los cambios en la transmisión de neutrones en una muestra de espesor constante pueden utilizarse para determinar la concentración de H en el material. Por ello la técnica de imágenes con neutrones o neutrografía se presenta como una técnica adecuada para estudiar los procesos de redistribución de H dentro de estos materiales. Mediante la utilización de imágenes con neutrones, se han determinado perfiles de concentración de H en diferentes aleaciones de Zr con una resolución espacial del orden de 25 μ m y una sensibilidad de 5 ppm de H [1]. Por otro lado, se han determinado los coeficientes de difusión de H mediante neutrografía para diferentes tratamientos térmicos realizados off-situ de la instalación [2].

En este trabajo se estudió la difusión de H en aleaciones de Zr de uso nuclear utilizando la técnica de imágenes con neutrones con la realización de tratamientos térmicos in-situ dentro del haz de neutrones. Se estudiaron muestras de Zr-2,5%Nb (% en peso) con diferentes microestructuras y tratamientos termomecánicos. Para ello se usaron muestras de 4 mm de espesor, que es el espesor típico utilizado en los tubos de presión. Estas muestras son paralelepípedos donde en una de sus caras se formó una capa de hidruros por carga catódica que es la fuente de H de la muestra. Los experimentos se realizaron en la instalación de ANTARES del reactor FRM II, en Garching, Alemania. En estos experimentos se obtuvo una resolución espacial lineal de 35 μ m y una sensibilidad de 10 ppm de H. La rampa experimental de temperaturas usada se presenta en la Figura 1. Este trabajo permitió determinar los mapas de contenido de H de una muestra y la evolución temporal del mismo. Por ejemplo, los cambios en el contenido de H de una muestra de



Zr-2,5%Nb revenida a 200 °C por 24 horas a diferentes tiempos y temperaturas se presenta en la Figura 1. Esto permitió analizar los procesos dinámicos relacionados con la re distribución de H en el material durante el tratamiento térmico, eventos que no pueden analizarse mediante estudios off-situ. Se observó que si bien los perfiles de concentración de H pueden ajustarse siguiendo la segunda ley de Fick, los coeficientes de difusión obtenidos decaen con el tiempo, obteniéndose valores estacionarios luego de unos 60 min de ensayos. Esto puede estar relacionado con una dependencia temporal de la disolución de H en el material. Este efecto fue previamente observado en la aleación Zircaloy-4 [3].



Figura 1. Rampa de temperatura experimental y mapas de contenido de H para Zr-2.5Nb revenida a 200 °C por 24 horas para diferentes tiempos.

2. REFERENCIAS

 Buitrago, N. L., Santisteban, J. R., Tartaglione, A., Marín, J., Barrow, L., Daymond, M. R., ... & Kabra, S. Determination of very low concentrations of hydrogen in zirconium alloys by neutron imaging. Journal of Nuclear Materials 2018, 503, p. 98-109.
 Shukla, S., Singh, P., Roy, T., Kashyap, Y. S., Shukla, M., & Singh, R. N. Investigation of hydrogen diffusivity in Zr-2.5% Nb alloy pressure tube material using Metallography and Neutron Radiography. Journal of Nuclear Materials, 2021, 544, p. 152679.
 Kearns, J. J. Dissolution kinetics of hydride platelets in Zircaloy-4. Journal of Nuclear Materials 1968, 27, p. 64-72.



Adrian Ges Naranjo^{(1,3)*}, Herlys Viltres Cobas⁽²⁾, Katy Rodríguez López⁽³⁾, Aldo Artímez Peña⁽³⁾, Yuri Aguilera Corrales⁽³⁾ y Rubén Álvarez Brito⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 219, 4030000, Concepción, Chile ⁽²⁾ School of Engineering Practice and Technology, McMaster University, 1280 Main Street West Hamilton, L8S 4L8, Ontario, Canada

⁽³⁾Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC), Universidad de La Habana, Av. Salvador Allende 1110, e/ Infanta y Rancho Boyeros, 10400, La Habana, Cuba

(4) Facultad de Química, Universidad de La Habana, Zapata s/n e/ G y Carlitos Aguirre, 10400, La Habana, Cuba.

* ages@udec.cl

1. RESUMEN

La quimioterapia es el tratamiento de preferencia en la terapia contra el cáncer, sin embargo, los agentes antitumorales en general provocan frecuentes efectos nocivos en órganos y tejidos sanos [1,2].

Los nanogeles pueden mejorar significativamente la terapia contra el cáncer aumentando la concentración de antineoplásicos en los sitios tumorales y prolongando el tiempo de acción sobre células malignas sin afectar tejidos sanos [3-5]. En esta investigación de desarrolló y caracterizó un nanogel de poli(vinilpirrolidona) PVP sensible al pH para la liberación controlada de 5 Fluorouracilo 5-FU Los nanogeles fueron sintetizados mediante irradiación gamma y el 5fluorouracilo fue cargado en las nanopartículas por captura física. Las formulaciones fueron caracterizadas empleando FTIR-ATR, UV-vis, XPS, TEM and DLS. Se evaluó la influencia en la eficiencia de carga de varios parámetros como 5-FU%, PVP%, pH y dosis de irradiación (D). Se realizó un análisis de las interacciones fármaco-nanopartícula mediante docking molecular. Se estudió la liberación de 5-FU in vitro simulando el ambiente gástrico, intestinal y el colon. Se realizó el ajuste de los perfiles de liberación a modelos cinéticos empíricos. De acuerdo con los resultados, la carga y liberación del fármaco por el nanogel depende fuertemente del PVP% y de la dosis de irradiación. Las simulaciones muestran gran afinidad polímero-fármaco a bajo pH (Tabla 1). en concordancia con los valores experimentales de carga (EE=17% y DL=83%). El perfil de liberación responde al cambio de pH de 1.2 a 7.4 siendo más significativa en condiciones ácidas (Figura 1). Los nanogeles muestran carga superficial negativa, y una morfología esférica de 65 nm de diámetro, estas propiedades refuerzan su potencial como nanoportador de 5-FU para el tratamiento del cáncer.

	pH=3	pH=7	pH=11
Lipofilidad (WLogP)	-0.38	-0.75	-1.12
Enlaces de Hidrógeno	2	1	0
Energía de enlace (kcal/mol)	-3.72	-3.31	-2.96

Tabla 1. Parámetros computacionales estimados de la interacción 5-FU/NGs PVP a diferentes pH



Figura 1. Liberación acumulada de 5-FU de los GN a pH 7,4 (curva negra), 6,8 (curva roja) y 1,2 (curva azul)

2. REFERENCIAS

1. M E Col. Nanotechnological carriers for cancer chemotherapy: The state of the art. Colloids Surf. B 126, 631–648 (2015).

2. He-ping Li et al. Preparation and in vitro release of Ramose chitosan-based-5-fluorouracil microspheres. J. Korean Chem. Soc.

57, 88-93 (2013).

3. Murali Mohan Yallapu, Meena Jaggi, & Subhash C Chauhan. Design and engineering of nanogels for cancer treatment. Drug Discov. Today 16, 457–463 (2011)

4. P K Bolla et al. A review on pH and temperature responsive gels and other less explored drug delivery systems. J. Drug Deliv. Sci. Technol. 46, 416–435 (2018).

5. M S Amini-Fazl, R Mohammadi, & K Kheiri. 5Fluorouracil loaded chitosan/polyacrylic acid/Fe3O4 magnetic nanocomposite hydrogel as a potential anticancer drug delivery system. Int. J. Biol. Macromol 132, 506–513 (2019).


Ayelen Santos⁽¹⁾, David Picón⁽²⁾, Alicia Vergara⁽²⁾, Nicolás Torasso⁽¹⁾, Laura Ribba^(1,4), Silvia Goyanes(^{1,2)}*

⁽¹⁾ Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física, Buenos Aires, Argentina.
⁽²⁾ CONICET - Universidad de Buenos Aires, Instituto de Física de Buenos Aires - CONICET (IFIBA), Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Escuela de Ciencia y Tecnología e Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, IIIA, Universidad Nacional de San Martín CONICET, 3iA, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina

⁽⁴⁾ INTI, CONICET, Dirección de Materiales Avanzados, Áreas del Conocimiento, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): goyanes@udf.uba.ar

1. RESUMEN

Existe una creciente preocupación mundial por los problemas ambientales. La calidad del medio ambiente se ha deteriorado debido a diferentes factores, tanto naturales (polvo volcánico, partículas de sal marina, ozono formado fotoquímico, productos de las fibras forestales), como antropogénicos (industrialización, procesamiento de combustibles fósiles, crecimiento de la población, con un gran aumento en la producción de desechos y la demanda de recursos naturales). Esto ha despertado un gran interés en el desarrollo de dispositivos de alta eficiencia para la detección y eliminación de contaminantes. En esa línea, los filtros nanoestructurados han ganado interés en los últimos años, gracias a su gran área superficial, alta relación de aspecto, buenas propiedades mecánicas y capacidad de incorporar diferentes funcionalidades [1].

El electroestirado o elecrospinning (Figura 1) es una técnica que permite obtener nanoestructuras nanoestructuras en gran escala, puediendose obtener hoy en día rollos de hasta 1,80 m de ancho, muy popular por su facilidad y bajo costo. Se pueden electroestirar diferentes polímeros, incluyendo biodegradables, y la morfología de la nanoestructura obtenida dependerá del material y de los parámetros de proceso [2]. Si bien en el proceso de fabricación de las nanofibras están involucrados solventes, en el caso de polímeros solubles en agua, como el alcohol polivinílico (PVA), el proceso de electroestirado es completamente amigable con el medio ambiente.

En este trabajo se detallan una serie de desarrollos obtenidos mediante la técnica de electroestirado con la finalidad de solucionar algún problema medioambiental utilizando el mismo polímero soluble en agua (PVA). Un uso directo de las membranas es para la filtración de aguas, pudiendo retener bacterias y partículas de tamaño nanométrico, gracias a su estructura porosa. Mas aun la inclusión de activos bactericidas, tales como nitrato de zinc, ha demostrado otorgar al filtro la actividad antibacteriana. Un gran problema que aqueja a buena parte de la Argentina es la presencia de arsénico en el agua, lo que conduce a enfermedades agudas o crónicas. La eliminación de arsénico del agua por adsorción en óxidos de hierro a escala nanométrica y los complejos que contienen hierro, como la magnetita y la maghemita, se han estudiado ampliamente como adsorbentes de arsénico [3]. Sin embargo, para maximizar los sitios de adsorción disponibles y aumentar la eficiencia, se debe evitar la aglomeración. Esto puede lograrse mediante la inmovilización de las partículas en una matriz permeable al agua, evitando dejar nanopartículas libres en el ambiente que se está remediando. En particular, se logró inmovilizar nanopartículas de magnetita en nanofíbras de PVA, para uso como capturadores de arsénico. Para ello se utilizó un método in situ de síntesis en la solución a electroestirar. Con este



tipo de membranas se demostró que es posible remover el arsénico del agua llegando a valores tan bajos como 1 ppb (muy inferior al que sugiere la OMS). Una alternativa a la utilización de nanopartículas metálicas es el uso de sustancias que posean grupos aminos capaces de protonarse, como es el caso del quitosano. Para estudiar esto se electroestiró una membrana conteniendo quitosano en una proporción 50/50 con PVA. En este caso el sistema mostro una respuesta más rápida que en el caso anterior pero la eficiencia de remoción fue menor.

En un desarrollo reciente se demostró, además, que la inclusión de L-cisteína (un aminoácido natural) en fibras electroestiradas de PVA le otorga a la membrana la capacidad de actuar como sorbente de arsénico en agua. En particular se logró obtener porcentajes de arsénico en agua menores a los que sugiere la organización mundial de la salud.

Finalmente se logró, a partir de este mismo tipo de membranas, aplicando solo tratamientos térmicos con temperaturas menores a 190 °C, desarrollar paños para sorber ácido sulfúrico al 98 % con una capacidad de sorción de un 1200 wt%. Mas aun, si el tratamiento térmico se extiende a temperaturas de 800 °C o mayores se obtienen carbones altamente porosos con áreas BET similares a la de los carbones activados, pero con alta integridad. En conclusión, la técnica de electroestirado puede dar lugar a materiales con la capacidad de aportar soluciones a la problemática medioambiental, sin contribuir nuevas fuentes de contaminación durante el procesamiento del material si se utilizan polímeros solubles en agua.



Figura 1. Equipo utilizado para electroestirar.

2. REFERENCIAS

1. Ribba, L., Cimadoro, J. D., D'Accorso, N. B., and Goyanes, S. N., Removal of pollutants using electrospun nanofiber membranes. In Industrial Applications of Renewable Biomass Products (pp. 301-324). Springer, 2017.

2. Kakoria, A., and Sinha-Ray, S., A review on biopolymer-based fibers via electrospinning and solution blowing and their applications. Fibers, 2018. 6(3), p.45.

3. Hao, L., Liu, M., Wang, N., and Li, G., A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents. RSC advances, 2018. 8(69), p.39545-39560.



Patricia M. Perillo ⁽¹⁾, Daniel F. Rodríguez ^{(2)*}

⁽¹⁾ Departamento de Micro y Nanotecnología, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499 (1650) Bs As., Argentina

⁽²⁾ Instituto de Nanociencia y Nanotecnología-CNEA-CONICET, Av. Gral. Paz 1499 (1650) Bs As., Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): drodrig@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

La necesidad de la determinación de la concentración de oxígeno (O_2) para monitoreo ambiental, industrial y procesos industriales ha estimulado el crecimiento del desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados [1-2]. Sin embargo, la investigación sobre el sensor de O_2 basado en Ti O_2 que funcione a temperatura ambiente aún es escasa. En los últimos años han surgido nanoestructuras como ser nanotubos de Ti O_2 que permiten medir O_2 en nitrógeno a temperatura ambiente activado por luz UV LED [3]. Uno de los principales problemas en su utilización son los altos tiempos de recuperación.

En este trabajo se desarrolló un sensor de O_2 basado en una membrana de nanotubos de Ti O_2 sobre un substrato con contactos de oro interdigitados bajo la iluminación de un arreglo de LEDS UV. Se realizaron mediciones transitorias de la fotocorriente a diferentes concentraciones de oxígeno en nitrógeno como gas portador a temperatura ambiente. Cuando el Ti O_2 fue iluminado por el luz UV, la corriente aumentó exponencialmente hasta alcanzar un estado estable y cuando la luz se apagó la corriente disminuyó exponencialmente. La medición consistió en apagar la luz UV durante 30 segundos y analizar la disminución de la corriente. La siguiente medición se realizó después de unos minutos hasta que se obtuvo la concentración de oxígeno deseada dentro de la cámara del sensor. En la Figura 1 se muestra la respuesta transitoria del sensor a diferentes concentraciones de O_2 en nitrógeno.

En este trabajo, hemos demostrado que la concentración de oxígeno en nitrógeno se puede medir utilizando nanotubos de TiO_2 , bajo iluminación UV LED a temperatura ambiente con bajos tiempos de recuperación.





Figura 1. Fotorrespuesta transitoria del sensor de TiO₂ a diferentes concentraciones de oxígeno en nitrógeno

2. REFERENCIAS

1. Stoeckel, M., Reversible, fast, and wide-range oxygen sensor based on nanostructured organometal halide perovskite Adv. Mater. ,2017 29 (38), Article 1702469

2. Serban, A..,Electrospun conductive gold covered polycaprolactone fibers as electrochemical sensors for O2 monitoring in cell culture media, Electrochemistry Communications, 2020. 111:p.106662

3. Wang, y..,UV-induced desorption of oxygen at the TiO2 surface for highly sensitive room temperature O2 sensing, Journal of Alloys and Compounds, 2019. 793(15):p. 583-589



EVIDENCIA DE FORMACIÓN DE ARREGLOS ELONGADOS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS BAJO LA INFLUENCIA DE CAMPOS AC: IMPLICACIONES EN LA TRANSFERENCIA DE CALOR EN FANTOMAS

Daniela P. Valdés(^{1,2)*}, Teobaldo E. Torres^(1,2), Ana C. Moreno Maldonado⁽³⁾, Marcela S. Nadal⁽¹⁾, Roberto D. Zysler^(1,2), Gerardo F. Goya⁽³⁾, Emilio De Biasi^(1,2), Enio Lima Jr.⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CNEA-CONICET, R8402AGP, Av. Exequiel Bustillo 9500, Bariloche, Argentina.

⁽²⁾ Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, R8402AGP, Av. Exequiel Bustillo 9500, Bariloche, Argentina.
⁽³⁾ Departamento de Física de la Materia Condensada, Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza, 50018, C/ Mariano Esquillor s/n, Zaragoza, España.

*Correo Electrónico (autor de contacto): daniela.valdes@ib.edu.ar

1. RESUMEN

La formación y el control de arreglos de nanopartículas magnéticas (NPs) durante experimentos de hipertermia magnética (HM) en medios con viscosidades similares a las del entorno intracelular son de suma importancia para la optimización de la absorción específica de potencia (SPA) [1]. Un gel polimérico con viscosidad ajustable, como el de poliacrilamida, puede funcionar como un fantoma para emular la viscosidad intracelular [2].

En este trabajo se prepararon NPs de óxido de hierro con un diámetro de 25 nm ($\sigma = 7$ nm) mediante el método de descomposición térmica. La caracterización magnética permitió determinar la magnetización de saturación (MS = 68 emu g–1 a temperatura ambiente) y la temperatura media de bloqueo (<TB> ~ 10 K).

Realizando un recubrimiento de glucosa posterior a la síntesis se pudo cambiar el carácter de hidrofóbico a hidrofílico.

Se prepararon dos tipos de fantomas a base de gel de poliacrilamida al 8% conteniendo NPs dispersas: uno fue gelificado convencionalmente (con las NPs dispersas) y otro fue gelificado durante el experimento de HM con un campo AC de amplitud H0 = 400 Oe y frecuencia f = 350 kHz, cada uno a concentraciones de NPs de 0.1 y 0.5 % en peso. Las imágenes de estos geles obtenidas con un microscopio de haz de iones y electrones enfocados en condiciones criogénicas (Cryo-FIB-SEM) confirmaron la formación de estructuras similares a cadenas para los geles expuestos al campo AC (Figura 1). Se realizaron experimentos de absorción de potencia bajo campos magnéticos AC con amplitud H0 = 400 Oe y frecuencia f = 350 kHz. La evolución de la temperatura fue monitoreada a través de una cámara termográfica y a partir del procesamiento de los videos se obtuvieron mapas de temperatura espacio-temporales. Se observaron diferencias entre los distintos tipos de geles que pueden ser interpretadas a partir del efecto de las interacciones dipolares entre NPs en el SPA.

Para concluir, obtuvimos incrementos de temperatura considerables para las NPs dispersas en un medio que emula la viscosidad del citoplasma y confirmamos la formación de arreglos elongados para las muestras gelificadas in situ en el experimento de HM, lo cual es de gran importancia para optimizar la aplicación en células.





Figura 1. Imagen de Cryo-FIB-SEM de NPs en un gel de poliacrilamida expuesto a un campo AC durante la polimerización.

2. REFERENCIAS

1. D.P. Valdés, E. Lima Jr., R.D. Zysler, E. De Biasi, Modeling the Magnetic-Hyperthermia Response of Linear Chains of Nanoparticles with Low Anisotropy: A Key to Improving Specific Power Absorption, Phys. Rev. Applied 14, 014023 (2020). 2. T. Yano, H. Kumagai, T. Fujii, T. Inukai, Concentration Dependence of Mechanical Properties of Polyacrylamide near the Sol-Gel Transition Point, Biosci. Biotechnol. Biochem. 57, 528 (1993).



Francisco J. Cano^{(1)*,} O Reyes-Vallejo⁽²⁾, Araceli Romero-Nuñez⁽²⁾, A. Kassiba⁽³⁾, S. Velumani^(1,2)

⁽¹⁾ Programa de Nanociencia y Nanotecnología, CINVESTAV- IPN, Av. IPN 2508 Col. San Pedro Zacatenco, 07360 Ciudad de México.

⁽²⁾ Department of Electrical Engineering (SEES), CINVESTAV- IPN, Av. IPN 2508 Col. San Pedro Zacantenco, 07360 Ciudad de México.

⁽³⁾Institute of Molecular and Materials of Le Mans e UMR-CNRS 6283, Le Mans University, 70285 Le Mans, France.

*Correo Electrónico (autor de contacto): franciscojavier.cano@cinvestav.edu.mx

1. RESUMEN

TiO₂ is a photocatalytic material highly used in water treatment. However, its efficiency is restricted due to its bandgap (Eg~3.2 eV), which absorbs mostly in the UV region of the solar spectrum [1, 2]. In this work, we present a strategy to enhance light absorption by reducing the bandgap of TiO₂, using graphene oxide (GO) as a composite with TiO₂. The GO materials were synthesized by the Tour method [3], varying the Graphite/KMnO₄ ratio from 0.10 to 2 to produce five different oxidation degrees. These GOs were incorporated in commercial TiO₂ (particle size <25 nm) by using photo-sonication and mechanical grinding, the weight content of GO in the composite was varied from 2% up to 10%. The variation of oxidation degree was confirmed through the appearance of the plane (001) observed in the XRD analysis. On the other hand, by the Raman spectroscopy the variation in the ID/IG ratio, corresponding to the amount of conductive (sp2) and non-conductive (sp3) states was measured, respectively. Besides, the presence of oxygenated groups was recorded by using FTIR spectroscopy. The bandgap values are in the range of 0.6 to 2.72 eV and were calculated through the diffuse reflectance recorded by UV-vis spectroscopy. Finally, the TiO₂-GO composites were characterized by XRD, Raman, FTIR, and UV-vis spectroscopy, but also by Scanning Electron Microscopy (SEM) to observe the homogeneity and particle size of the composite. The results showed a correct formation of TiO₂-GO composite with tunable bandgap, depending on the content and GOs oxidation degree.

These composites were tested in the photocatalytic degradation of methyl-orange dyes, finding a strong relationship between the content and GOs oxidation degree with the photocatalytic performance under visible light.

Keywords: Nanocomposite, TiO₂, Graphene oxide, photocatalytic degradation



2. REFERENCIAS

1. Kaur, N., Shahi, S. K., & Singh, V. (2016). Choline chloride assisted the synthesis of n and metal co-doped TiO2 and their photocatalytic activity under visible light. Photochemistry and photobiology, 92(1), 69-75. 2. Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2004). La fotocatálisis como alternativa para el

tratamiento de aguas residuales.

3. Habte, A. T., & Ayele, D. W. (2019). Synthesis and characterization of reduced graphene oxide (rGO) started from graphene oxide (GO) using the tour method with different parameters. Advances in Materials Science and Engineering, 2019.



Lucas Menger¹, Diego Cuscueta^{1,2,3}, Gastón Fouga^{1,2}, Ana E. Bohé^{1,2,4}, Sergio Moreno⁵, Georgina De Micco^{1,2,*}

⁽¹⁾Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). 8400 S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). 8400 S.C. de Bariloche, Argentina

⁽³⁾ Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro. 8400 S.C. de Bariloche, Argentina

⁽⁴⁾Centro Regional Universitario Bariloche. Universidad Nacional del Comahue. 8400 S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

⁽⁵⁾Instituto de Nanociencia y Nanotecnología CNEA-CONICET, Centro Atómico Bariloche, 8400 S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): demiccog@cab.cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Entre la amplia variedad de contaminantes, se han informado altos niveles de arsénico (As) en aguas subterráneas en más de 70 países, principalmente en el sudeste asiático, EE. UU., Argentina y estados europeos [1-2]. Al mismo tiempo la contaminación de las aguas por fluoruro ha sido reconocida como un importante peligro para la salud pública en muchas partes del mundo, como China, India, Pakistán y Tailandia [3].

Entre las tecnologías desarrolladas para disminuir la concentración de diferentes especies en agua, la adsorción es de las más prometedoras debido a su simplicidad, alta eficiencia y rentabilidad. La utilización de tierras de diatomea como material adsorbente es de particular interés debido a que presenta alta porosidad y permeabilidad, partículas de tamaño pequeño, gran área superficial específica. Adicionalmente la Tierras de diatomea constituyen un material abundante en la región Patagónica. Investigaciones previas realizadas en nuestro laboratorio han demostrado que es posible mejorar la capacidad de adsorción de las diatomeas mediante su modificación superficial, en particular la incorporación de hierro ha producido aumentos sustanciales en la remoción de As en aguas [4]. Por otra parte, en la literatura se encuentra reportada la utilización de óxidos de hierro como adsorbentes en agua de bebida [5-6].Con el objetivo de realizar recubrimientos con compuestos de hierro nanométricos sobre diatomeas, en este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de óxidos de hierro utilizando la técnica de síntesis por combustión en solución (SCS). Este método implica la propagación de reacciones exotérmicas autosostenidas en un medio acuoso o sol-gel y permite la producción de una variedad de materiales a escala nanométrica, incluidos óxidos, metales, aleaciones y sulfuros [7]. Para estas síntesis fue utilizado nitrato de hierro (Fe(NO₃)₃) como oxidante y distintas proporciones de Almidón o Glicina como combustible. Los productos fueron analizados con la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Tabla 1 se detalla el combustible, la relación combustible/oxidante (Phi) y producto (determinado por XRD) de las distintas síntesis, donde se puede apreciar que se obtienen diversos óxidos de hierro. En algunos casos tiene lugar la reducción del Fe+3 evidenciada por la identificación de fases con contenido de Fe^{+2} , como FeO o Fe_3O_4 . En la Figura 1 se muestran los difractogramas e imágenes de TEM de los productos (hematita) obtenidos de las síntesis con almidón y glicina con Phi = 3. Los difractogramas revelan la presencia de Fe_2O_3 como única fase cristalina. Las imágenes indican que las muestras consisten de nanopartículas de tamaños dependientes de la ruta de síntesis. Las preparadas con almidón tienen nanopartículas más pequeñas que las obtenidas usando glicina, logrando partículas menores a los 100 nm. Esta diferencia de tamaño también se evidencia observando el ancho de las reflexiones en los difractogramas.

Combustible	Phi	Producto
Almidón	1	Magnetita (Fe ₃ O ₄)
Almidón	1,5	Hematita (Fe ₂ O ₃) y Magnetita (Fe ₃ O ₄)
Almidón	3	Hematita (Fe ₂ O ₃)
Glicina	1	Magnetita (Fe ₃ O ₄) y Óxido de hierro (FeO)
Glicina	1,5	Maghemita (Fe ₂ O ₃)
Glicina	3	Hematita (Fe ₂ O ₃)

Tabla 1: Óxidos de Fe sintetizados



Figura 1: a) Difractoramas de síntesis con Phi =3. Imágenes de TEM de muestras sintetizadas con b) *almidón y c)* glicina como combustible.

2. REFERENCIAS

1. A. Chiavola, E. D'Amato, and M. R. Boni, "Comparison of different iron oxide adsorbents for combined arsenic, vanadium and fluoride removal from drinking water," Int. J. Environ. Sci. Technol., vol. 16, no. 10, pp. 6053–6064, 2019, doi: 10.1007/s13762-019-02316-4.

2. D. K. Nordstrom, "Worldwide occurrences of arsenic in ground water," Science (80-.)., vol. 296, no. 5576, 2002, doi: 10.1126/science.1072375.

3. M. Alhendal et al., "Cost-effective hybrid filter for remediation of water from fluoride," IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., vol. 888, no. 1, p. 012038, Aug. 2020, doi: 10.1088/1757-899X/888/1/012038.

4. M. Cuellar and A. E. Bohe, "Estudio de la capacidad de remoción de As (V) y As(III) mediante tierra de diatomeas del yacimiento Renqueña, Pcia. De Neuqén," IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental. Florencio Varela, Buenos Aires, 2019.

5. L. Jayarathna, A. Bandara, W. J. Ng, and R. Weerasooriya, "Fluoride adsorption on γ-Fe2O3 nanoparticles," J. Environ. Heal. Sci. Eng., vol. 13, no. 1, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1186/s40201-015-0210-2.

6. T. Tuutijärvi, J. Lu, M. Sillanpää, and G. Chen, "Adsorption Mechanism of Arsenate on Crystal γ-Fe2O3 Nanoparticles," J. Environ. Eng., vol. 136, no. 9, pp. 897–905, 2010, doi: 10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000233.

7. A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, and K. V. Manukyan, "Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials," Chem. Rev., vol. 116, no. 23, pp. 14493–14586, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00279.c)



GRAPHENE OXIDE MEMBRANES FOR LOW PRESSURE WASTEWATER TREATMENT AND DESALINATION

Gianni Olguín C.^{(1)*}, Andrea Sanchez E.⁽¹⁾ Daniel Grgurevic V.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Escuela de Ingeniería Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Av. Brasil 2162, Valparaíso, Chile.

*Correo Electrónico (autor de contacto): gianni.olguin@pucv.cl

1. RESUMEN

Membrane technology represents nowadays a successful and trusted technology for dealing with water scarcity. Reverse osmosis (RO) has been positioned as a robust and competitive process to desalinate sea water. However, low permeation rates ($<2 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$), high energy consumption and reduced resistance against fouling and chemical environment are still an issue for typical polymeric RO membranes. Porous inorganic and hybrid materials are a proven alternative offering improved water transport and higher chemical and thermal resistance. In particular, graphene oxide (GOx) as an emerging material shows interesting properties for water depuration through molecular sieve and a superior resistance against fouling.

The GOx structure provides nanochannels (0,5-0,9 nm) between the 2D-like sheets where water molecules can transit whilst major molecules and ions cannot (Figure 1a) [1]. A minor number of works have reported promising performance in water desalination, showing water flux tenfold higher than commercial RO membranes and salt rejection as high as 99% throughout pervaporation or high-pressure permeation process [2]. Thin films made of GOx sheets can be obtained through typical deposition methods, such as CVD, vacuum assisted and Dip coating. However, the adhesion of GOx films on the inorganic substrate has been a major issue. Different methodologies involving surface adequation have been recently reported in order to connect alumina substrate and GOx thin film [3].



Figura 1. (a) Water transport through stacked Graphene oxide sheets. (b) Cross-section SEM image of graphene oxide thin film membrane

Here in we report several surface modifications on alumina tubular substrate, the subsequent deposition of GOx thin films and preliminary water permeation tests. The main idea is to provide either a functional surface on alumina or a functional interlayer which allows a stable GOx top film. Accordingly, surface activation throughout sulfuric acid, Glymo ([3-(2,3-Epoxypropoxy)propyl] trimethoxy silane) and polydopamine (PDA) interlayer are considered. Membrane support is provided by a 10 mm external diameter tubes made of alfaalumina with a 50nm pore size gamma alumina top layer. GOx is synthesized following hummer or electrochemical method reported elsewhere, filtered, sonicated and dissolved in DI water to reach a final concentration of 2 mg/mL. GOx thin film is deposited on modified alumina via vacuum assisted procedure and then dried at 100 °C in air for 4 hr. Finally, GOx membranes are tested on a custom module running a one step and direct permeation process, involving low transmembrane pressure (≤ 2 bar), several salt and ion concentrations and room temperature. Surface modification of alumina tubes via Glymo interlayer resulted in extremely low adhesion of GOx layer, even peeling out of the substrate after drying. GOx top layer deposited on chemically activated surface showed a clear deposition, however it was easily removed by gentle rub with a soft cloth. After 2 deposition steps it could be observed a more defined top layer but still unstable. Finally, PDA modified surface provided a smooth, crack free and stable GOx layer after one deposition step. SEM cross-section image reveals an almost constant top layer of about 2600 nm in thickness (Figure 1b). EDX on top layer shows a C:O atomic ratio of about 3:1 which concurs with GOx plain material. Preliminary permeation tests were run at 1 bar of transmembrane pressure, room temperature and using a plain DI water as feed. A stable flux of about 24.2 Lm⁻²h-1bar⁻¹ was measured throughout 1 hour operation test, which is almost half value showed by plain alumina substrate (41.4 Lm²h⁻¹bar⁻¹). This reduction in flux likely indicates an incremented resistance due to a reduced size of transport channels. Consequently, GOx top layer is effectively restricting the water permeation and may provide the aimed sieving effect on large molecules and ions. Further analysis is considered in order to test the GOx membranes performance under contaminated water including either heavy metal or salt ions.

C

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

2. REFERENCIAS

[1] H. Huang et al., "Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes," Nat. Commun., vol. 4, 2013, doi: 10.1038/ncomms3979.

[3] K. Xu, B. Feng, C. Zhou, and A. Huang, "Synthesis of highly stable graphene oxide membranes on polydopamine functionalized supports for seawater desalination," Chem. Eng. Sci., vol. 146, pp. 159–165, 2016, doi: 10.1016/j.ces.2016.03.003.

^[2] A. Anand, B. Unnikrishnan, J. Y. Mao, H. J. Lin, and C. C. Huang, "Graphene-based nanofiltration membranes for improving salt rejection, water flux and antifouling–A review," Desalination, vol. 429, no. December 2017, pp. 119–133, 2018, doi: 10.1016/j.desal.2017.12.012.



MAR DEL PLATA

DEGRADACIÓN OXIDATIVA EN TANQUE AGITADO DISCONTINUO (TAD) DE AZUL DE METILENO CATALIZADO POR ÓXIDO CÚPRICO NANOESTRUCTURADO

Guillermo Silva⁽¹⁾, César L. Londoño Calderón⁽²⁾⁽³⁾, Nora Francois⁽³⁾, Sandra Menchaca Nal⁽³⁾, Laura G. Pampillo^{(4)*}

⁽¹⁾ Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, CABA, CP 1063, Argentina. ⁽²⁾ Grupo de Investigación en Física y Matemáticas con Énfasis en la Formación de Ingenieros, Facultad de Ingeniería, Departamento de Física y Matemáticas, Universidad Autónoma de Manizales, Antigua Estación del Ferrocarril, Manizales, CP 170001, Colombia.

⁽³⁾Grupo de Aplicaciones de Materiales Biocompatibles (GAMBI), Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN, UBA-CONICET), Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, CABA, CP 1063, Argentina.
⁽⁴⁾ Laboratorio de Sólidos Amorfos, Instituto de Tecnología y Ciencias de la Ingeniería "Hilario Fernández

Long" (INTECIN, UBA-CONICET)

*Correo Electrónico (autor de contacto): lpampillo@fi.uba.ar

1. RESUMEN

La remediación de aguas contaminadas es un tópico de vital importancia y creciente interés. Dentro de los materiales contaminantes los denominados orgánicos constituyen un problema especialmente significativo.

Los colorantes comprenden una clase importante de este tipo de contaminantes ya que, aun en muy pequeñas cantidades, producen graves problemas en los cursos de agua dada su elevada toxicidad [1][2].

En este contexto, el uso de técnicas de remediación que involucren materiales no convencionales de bajo costo, que no generen residuos contaminantes y que posean una eficiencia adecuada resulta ser un gran desafío. Un enfoque posible para esta problemática es la utilización de materiales nanoestructurados para la degradación catalítica de contaminantes orgánicos en aguas residuales [3]. Este tipo de catalizadores resulta particularmente atractivo debido a su alta superficie específica que se traduce en una actividad catalítica destacada [4]. Existen varios reportes en la literatura que dan cuenta de la gran efectividad del óxido de cobre (II) (CuO) nanoestructurado para fotocatalizar la degradación química de diversos colorantes [5] [6]. Se sabe que el uso de fotocatalizadores es un proceso poco eficiente ya que se necesitan largos períodos de tiempo para degradar pequeñas cantidades de colorante. En respuesta a esta dificultad surge la iniciativa de incorporar agentes oxidantes, tales como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), los cuales mejoran el desempeño de la reacción, aún en ausencia de radiación electromagnética [7] [8].

En este trabajo se evaluó la degradación oxidativa de un colorante catiónico modelo, como el azul de metileno (AM), usando óxido cúprico nanoestructurado (CuO) como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno (H2O2). Se utilizó una solución acuosa de colorante 6.5 ppm. La variación de la concentración del AM fue evaluada a partir de medidas UV en un intervalo de longitudes de onda de 400 nm a 800 nm midiendo la absorbancia luego de 30 y 60 minutos de iniciado el proceso de degradación. Los ensayos fueron llevados a cabo en dos condiciones diferentes: usando sonicación (tomada como condición ideal para establecer una situación de referencia) y en un reactor de tanque agitado discontinuo (TAD) (situación que podría ser luego escalable a un proceso industrial). En el TAD se realizaron ensayos, con y sin la presencia del catalizador, trabajando a distintas temperaturas de operación. Los resultados obtenidos (ver Figura 1) evidencian que la incorporación del catalizador en el sistema resulta crucial para lograr



un elevado porcentaje de degradación; alcanzando, para algunas temperaturas de trabajo, valores comparables con el porcentaje obtenido con sonicación. Por otra parte, los ensayos de reutilización realizados indican la posibilidad de usar el catalizador en 3 ciclos consecutivos manteniendo un porcentaje de degradación de aproximadamente el 50%.



Figura 1. Degradación de azul de metileno (AM) en baño ultrasónico (**n**) y en tanque agitado discontinuo (TAD) para diferentes temperaturas sin catalizar: $T = 50^{\circ}C$ (**v**), $40^{\circ}C$ (**v**), y con catalizador: $T = 50^{\circ}C$ (**o**), $40^{\circ}C$ (**o**), $30^{\circ}C$ (**o**).

2. REFERENCIAS

1. Gupta, V.K., et al., Decolorization of mixture of dyes: A critical review, Global Journal of Environmental Science and Management, 2015. 1(1): p. 71–94.

2. Singh, K. and Arora, S., Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2011. 41(9): p. 807–878.

3. He, X., et al., Photocatalytic degradation of organic pollutants with Ag decorated free-standing TiO2 nanotube arrays and interface electrochemical response, J. Mater. Chem., 2011. 21(2): p.475–480.

4. Haque, F., et al., Two-Dimensional Transition Metal Oxide and Chalcogenide-Based Photocatalysts, Nano-Micro Letters, 2018. 10(23).

5. Bhattacharjee, A., et al., Facile synthesis of 2D CuO nanoleaves for the catalytic elimination of hazardous and toxic dyes from aqueous phase: a sustainable approach, Environmental Science and Pollution Research, 2016. 23(12): p. 11668–11676.

6. Bhattacharjee, A. and Ahmaruzzaman, M., Microwave assisted facile and green route for synthesis of CuO nanoleaves and their efficacy as a catalyst for reduction and degradation of hazardous organic compounds, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2018. 353, p. 215–228.

7. Deka, P., et al., Influence of CuO morphology on the enhanced catalytic degradation of methylene blue and methyl orange, RSC Advances, 2016. 6(97): p. 95292–95305.

8. Londoño-Calderón, C.L., et al., Cupric Oxide Nanoleaves for the Oxidative Degradation of Methyl Orange without Heating or Light, ACS Applied Nano Materials, 2020. 3(3): p. 2987-2996.



Juan Manuel Sieben^{(1,2)*}, Andrea E. Alvarez⁽¹⁾, Miguel D. Sanchez⁽³⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur. Av. Alem 1253 (B8000CPB) Bahía Blanca, Pcia. Bs. As., Argentina.

⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

⁽³⁾ Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física. Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca (B8000CPB), Argentina.

*Correo Electrónico: jmsieben@uns.edu.ar

1. RESUMEN

En la actualidad se considera al etanol y al glicerol como alternativas muy interesantes para alimentar el ánodo de pilas de combustible que operan a baja temperatura debido a que estos alcoholes pueden ser producidos a escala industrial a partir de biomasa o de compuestos obtenidos a partir de biomasa. Además, estos alcoholes pueden ser transportados utilizando la infraestructura y las cadenas de distribución existentes para los combustibles fósiles. El etanol es el biocombustible más empleado en el mundo y puede ser obtenido a partir de la fermentación de maíz, girasol, caña de azúcar o material lignocelulósico. Por su parte el glicerol es obtenido de manera abundante como subproducto secundario de la manufactura de biodiesel. La electrooxidación de etanol sobre catalizadores de base Pt procede a través de un mecanismo que da lugar a la formación de acetaldehído y acetato como productos mayoritarios y dióxido de carbono en menor proporción, mientras que la oxidación de glicerol procede a través de múltiples caminos que dan lugar a la formación de gliceraldehído, dihidroxiacetona y otros productos como ácido glicólico y ácido hidroxipirúbico, entre otros. La actividad catalítica, selectividad y estabilidad de los catalizadores de platino puede ser mejorada exponencialmente por el agregado de otro metal o un óxido metálico de naturaleza muy diferente al metal noble. Los óxidos metálicos han surgido como una alternativa muy interesante como cocatalizador del platino debido a su elevada estabilidad química, su habilidad para generar especies -OH que facilitan la oxidación de los intermediarios de reacción adsorbidos sobre el catalizador y su capacidad para generar efectos estructurales y electrónicos en los sitios activos de Pt por la transferencia parcial de carga.

En el presente trabajo se sintetizaron catalizadores de base Pt con diferentes contenidos de NiO y NiO-CuO soportados sobre carbón Vulcan XC-72R activado y se estudió el efecto de los óxidos metálicos en la actividad de los diferentes catalizadores para las reacciones de electrooxidación de etanol (EOR) y glicerol (GOR) en medio alcalino. El óxido de níquel y los óxidos de Ni y Cu fueron sintetizados por precipitación química seguida de calcinación a 270 °C. Se obtuvieron óxidos de Ni y Cu con un contenido de Cu de 5, 15 y 30 % en moles con respecto al primer metal. Posteriormente, se sintetizaron los catalizadores bimetálicos Pt-NiO/C y trimetálicos Pt-NiOCuO/C mediante el método de reducción con etilenglicol asistido por micro-ondas empleando pulsos de calentamiento. Los materiales sintetizados fueron comparados con un catalizador Pt/C sintetizado siguiendo el mismo procedimiento experimental. En todas las muestras se mantuvo el contenido de Pt en 10 % p/p mientras que el contenido de los óxidos metálicos por TEM, SEM-EDX, XPS, ICP-OES y XRD, mientras que el



comportamiento electrocatalítico fue evaluado por voltamperometría cíclica (CV), cronoamperometría (CV) y espectroscopia de impedancia compleja (EIS).

Las imágenes TEM muestran que los catalizadores están formados por partículas nanométricas con diámetros entre 3 y 5 nm, observándose además que el tamaño disminuye apreciablemente y mejora la distribución de las mismas sobre el soporte cuando se encuentran presentes los óxidos metálicos. Mediante difracción de rayos X se determinó que la presencia de los óxidos de níquel y cobre en los catalizadores provocan un desplazamiento en la posición de los picos de difracción de Pt hacia ángulos de Bragg mayores, no obstante, la presencia de los óxidos no induce ninguna modificación estructural apreciable en la red cristalina del Pt. Este resultado es indicativo de una fuerte interacción entre las partículas de los óxidos metálicos y las pequeñas partículas de metal noble. El análisis XPS de las muestras indica que las partículas de los óxidos de níquel y cobre inducen modificaciones electrónicas en los sitios activos de Pt.

Los ensayos electroquímicos mostraron que el catalizador Pt-NiOCuO(15%)/C con 10 % p/p de óxidos es el más activo para la EOR (1.240 mA mgPt⁻¹), mientras que el catalizador Pt-NiOCuO(30%)/C con 10 % p/p de óxidos es el más activo para la GOR (1.090 mA mgPt⁻¹). La actividad catalítica de estos materiales es 2 veces mayor que la del catalizador Pt/C (600 mA mgPt⁻¹ para EOR y 505 mA mgPt⁻¹ para GOR). Esta diferencia puede asociarse a la formación de grupos -OH lábiles sobre la superficie de los óxidos que facilitan la oxidación de los intermediarios adsorbidos a potenciales más bajos que sobre Pt, a efectos electrónicos y estructurales inducidos en los sitios activos de Pt que se encuentran rodeados por las partículas nanométricas de NiO-CuO y a la mayor área electroactiva de los catalizadores trimetálicos debida a un menor tamaño de partícula y mejor distribución de las mismas sobre el soporte carbonoso. El efecto del contenido de óxido en la actividad catalítica de los materiales sintetizados para la oxidación de los diferentes alcoholes se discute en detalle.



Figura 1. Curvas voltamperométricas estabilizadas (ciclo 50) obtenidas para la oxidación de etanol (1 M EtOH/0,1 M NaOH) (a) y glicerol (0,1 M Glicerol/0,1 M NaOH) (b) con los diferentes electrocatalizadores sintetizados en este trabajo. Condiciones de medición: Soluciones desaireadas con N_2 , velocidad de barrido de 50 mV s-1, T = 298 K.

- -



ELECTROOXIDACIÓN DE GLICEROL EN MEDIO ALCALINO EMPLEANDO CATALIZADORES Pt-CuO/C Y PtCu-CuO/C

Juan Manuel Sieben^{(1,2)*}, Andrea E. Alvarez⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur. Av. Alem 1253 (B8000CPB) Bahía Blanca, Pcia. Bs. As., Argentina.
⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

*Correo Electrónico: jmsieben@uns.edu.ar

1. RESUMEN

El crecimiento exponencial de la fabricación de biodiesel durante los últimos cinco años ha llevado también a un crecimiento proporcional en la producción de glicerina, su subproducto. Esto ha dado lugar a una acumulación desmesurada del triol y a la reducción en su precio de venta debido a la limitada demanda por parte de la industria farmacéutica, química y cosmética. En la actualidad se están buscando formas alternativas que permitan manejar de manera más eficiente el exceso de glicerina, ya sea transformándolo en productos de alto valor agregado y/o emplearlos para obtener energía de manera eficiente. Dentro de las estrategias propuestas la electrocatálisis es una de las más prometedoras ya que puede emplearse al glicerol crudo en dispositivos electroquímicos para obtener productos orgánicos de alto valor agregado en electrolizadores y productos de alto valor agregado y energía eléctrica en pilas de combustible de baja temperatura. La oxidación selectiva de glicerol en medio alcalino puede ser conseguida con mayor o menor éxito sobre la superficie de diferentes metales nobles como Pt, Pd y Au. Entre ellos, el platino exhibe una actividad catalítica sobresaliente, sin embargo, su desempeño actual es insuficiente debido a que se envenena muy rápidamente y en estas condiciones no puede ser empleado en los dispositivos en condiciones de operación. Además, el platino es un metal que escasea en la naturaleza y por ende su costo es muy elevado. Para superar todas estas limitaciones se han propuesto diferentes estrategias, entre las cuales la más empleada es la de combinar al metal noble con otro metal abundante en la naturaleza que actúa como cocatalizador. El agregado del cocatalizador no solo lleva a mejoras apreciables en la actividad y la selectividad del catalizador, sino que también permite reducir el contenido de metal noble en el electrodo sin que ello repercuta en su comportamiento electrocatalítico.

En este trabajo se sintetizaron catalizadores Pt-CuO/C y PtCu-CuO/C con diferente contenido de cobre para la electrooxidación de glicerol en medio alcalino. Los materiales sintetizados fueron caracterizados empleando diferentes técnicas fisicoquímicas (TEM, XPS, EDX, XRD e ICP-OES) y electroquímicas (voltamperometría cíclica y cronoamperometría). Los catalizadores fueron sintetizados empleando un proceso de dos etapas. En una primera etapa se sintetizaron las partículas de CuO por precipitación química seguida de calcinación a 300 °C. Posteriormente, se sintetizaron los catalizadores bimetálicos Pt-CuO/C con contenidos de CuO entre 5 y 15 % p/p mediante el método de reducción con etilenglicol asistido por micro-ondas empleando 5 pulsos de 60 s. Además, se sintetizaron catalizadores PtCu-CuO/C con los mismos contenidos de óxido utilizando una relación molar de Pt:Cu de 3:1. En todas las muestras se mantuvo el contenido de Pt en 10 % p/p con respecto al soporte carbonoso. El comportamiento de los catalizadores sintetizados fue comparado con el de un catalizador Pt/C sintetizado siguiendo el mismo protocolo experimental. En los difractogramas de rayos X de los catalizadores Pt-CuO/C se observaron los picos característicos de difracción correspondientes a la estructura fcc del Pt, los



Asimismo, el comienzo de la oxidación del alcohol (E_{onset}) en los catalizadores bimetálicos ocurre a potenciales más bajos, indicando que la oxidación del alcohol se encuentra favorecida con respecto al catalizador Pt/C. La adición de Cu para formar el sistema Pt_{0.7}Cu-CuO/C llevó a una mejora en la actividad catalítica con respecto al catalizador que solo contiene CuO. Los catalizadores más activos para la oxidación de glicerol en medio alcalino son aquellos que contienen 10 % p/p de CuO. Estos catalizadores, Pt-CuO(10)/C y Pt_{0.7}Cu_{0.3}-CuO(10)/C, desarrollaron corrientes de pico de 1.250 y 1.730 mA mgPt⁻¹, mientras que el catalizador Pt/C presentó una actividad de 600 mA mgPt⁻¹. Las diferencias en la actividad catalítica de los diferentes materiales fueron relacionadas con diferencias en las áreas electroactivas, efectos electrónicos y estructurales inducidos por la presencia de las partículas de CuO y por el Cu en la aleación bimetálica PtCu, y a la facilidad que presenta el CuO para disociar a las moléculas de H₂O a sobrepotenciales mucho más bajos que en los sitios activos de Pt. En lo que respecta al contenido de óxido en los catalizadores se pudo concluir que existe un compromiso entre los efectos benéficos que fueron enunciados anteriormente y la disminución en la conductividad electrónica del material causada por la presencia del óxido metálico.



C

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

(

Erasmo Gámez-Espinosa⁽¹⁾, Leyanet Barberia-Roque⁽¹⁾, Cecilia Deyá^(1,2) y Natalia Bellotti,^{(1,3)*}

⁽¹⁾ Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CONICET, CICPBA, UNLP, Av. 52 s/n entre 121 y 122, B1900AYB, La Plata, Argentina.

⁽²⁾ Facultad de ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Calle 1 y 47 B1900TAG, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Av 122 y 60 B1900, La Plata, Buenos Aires,

Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): n.bellotti@cidepint.ing.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

Los recubrimientos antifúngicos suelen ser empleados para controlar el biodeterioro en materiales estructurales de construcciones edilicias. En la formulación de estos recubrimientos son utilizados fungicidas para prevenir el crecimiento de hongos. Algunos de estos fungicidas son tóxicos, costosos y poco eficientes a largo plazo. El empleo de fungicidas nanoestructurados, respetuosos con el medio ambiente, de bajo costo y obtenidos a partir de taninos es una opción promisoria para mejorar la durabilidad de los recubrimientos antifúngicos. Los taninos presentan alta cantidad de polifenoles que pueden actuar como reductores y estabilizadores verdes de nanomateriales [1]. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue caracterizar nanopartículas (NPs) obtenidas a partir de taninos de dos procedencias distintas, Caesalpinia spinosa (TT) y Schinopsis balansae (TQ), para su uso potencial en recubrimientos antifúngicos. Las NPs se sintetizaron a partir de tanino de TT y TQ en solución acuosa con distintas concentraciones (2000, 1000, 500 ppm) y solución de AgNO₃ (10^{-2} M) (Ag). Este proceso se realizó a 60°C y el pH se ajustó a 7 con una solución de NH₄OH [2]. Las NPs fueron caracterizadas por espectroscopía UV-vis, TEM, SEM, espectroscopia EDS, mapeo de rayos X y espectroscopía FTIR. La actividad antifúngica de las NPs se evaluó mediante el ensayo de macrodilución en placa de Petri y las cepas seleccionadas fueron Aspergillus niger MN371276, Lasiodiplodia theobromae MN371283, Cladosporium sphaerospermum Mn371394 y Penicillium commune MN371392 por sus atributos deteriorantes [3].

Con el método de síntesis propuesto se obtuvieron 6 suspensiones acuosas etiquetadas como Ag2T, Ag1T, Ag5T, Ag2Q, Ag1Q y Ag5Q en función de la concentración y el tipo de tanino empleado. El espectro UV-vis permitió determinar que todas las suspensiones obtenidas contenían AgNps por presentar picos con máximos de absorción entre 400-410 nm correspondiente a la banda plasmónica superficial de Ag; Ag1T, Ag5T, Ag1Q y Ag5Q resultaron más estables en el tiempo. Imágenes de TEM permitieron determinar la forma quasiesférica de las NPs y el tamaño promedio de: 15, 7, 27 y 22 nm para Ag1T, Ag5T, Ag1Q y Ag5Q respectivamente. Mediante centrifugado y sucesivos lavados las NPs fueron purificadas para realizar observaciones mediante SEM y los espectros FTIR. Las imágenes SEM demostraron que las AgNps tienen una disposición compacta. Con las micrografías de mapeo se determinó la distribución uniforme de Ag en las muestras. En el espectro EDS se observó un pico resuelto a 3 keV, lo que confirma la presencia de Ag en el sistema de síntesis. En los espectros FTIR se observaron picos que corresponden con las vibraciones de los grupos funcionales presentes en la estructura química de los polifenoles, por lo tanto, estos están asociados a las AgNps. En el ensayo de macrodilución se observó que Ag5T y Ag5Q presentaron mejor actividad antifúngica



con respecto a Ag1T y Ag1Q lo cual puede ser atribuido al menor tamaño presentado por estas NPs. A. niger fue la cepa más resistente cuando estuvo enfrentada a Ag5T. Por lo tanto, Ag5Q es un buen candidato para ser utilizado como potencial fungicida nanoestructurado en la formulación de recubrimientos antifúngicos para el control del biodeterioro de materiales.

2. REFERENCIAS

1. Bellotti N., del Amo B. and Romagnolli R. Assessment of tannin antifouling coatings by scanning electron microscopy. Progress in Organic Coatings, 2014. 77 (2014): p. 1400-1407

2. Deyá C. and Bellotti N. Biosynthesized silver nanoparticles to control fungal infections in indoor environments. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2017. 8 (025005): p. 1-8.

3. Gámez-Espinosa E., Bellotti N., Deyá C. and Cabello M. Mycological studies as a tool to improve the control of building materials biodeterioration. Journal of Building Engineering, 2020. 32(101738): p. 1-11



Luciano Hernan Lopez Noviello ⁽¹⁾, María Soledad Álvarez Cerimedo ⁽¹⁾, Cristina Elena Hoppe ⁽¹⁾, Martín Gonzalo Bellino ⁽²⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾ Centro Atómico Constituyentes (CNEA), Universidad Nacional de San Martín, CONICET, 25 de Mayo y Francia, 1650. San Martín, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): lopez.noviello@intema.gob.ar

1. RESUMEN

El desarrollo de sensores robustos, económicos y flexibles para la cuantificación de analitos de interés constituye un área fundamental en el diseño de materiales inteligentes con aplicabilidad en innumerables disciplinas como diagnóstico médico [1], control de calidad de alimentos [2], monitoreo ambiental [3] o análisis forense [4]. Existe a nivel mundial un nicho de posibilidades para el aprovechamiento integral de las propiedades ópticas de las nanoestructuras metálicas a partir de su inserción en sistemas porosos, siendo el papel uno de los sustratos porosos de mayor interés actual. En particular, la inclusión de nanopartículas metálicas (NPs) en papel de filtro ha mostrado interesantes posibilidades para la generación de plataformas sensoras a través de espectroscopía Raman-SERS [5,6].

La carga de NPs sobre el sustrato se lleva a cabo típicamente por deposición de NPs ya sintetizadas, o bien colocando en el papel una solución de la sal metálica (por ejemplo HAuCl₄ o AgNO₃) y un agente que actúe como reductor para formar las nanoestructuras. En este trabajo se exploró la posibilidad de sintetizar nanopartículas de oro (AuNPs) de forma directa y sencilla sobre papel de filtro, sin el agregado de reductores externos. La hipótesis planteada es que los grupos químicos reductores presentes en el papel son suficientes para la generación eficiente de nanoestructuras metálicas. Para ello se prepararon soluciones de HAuCl₄ de diferentes concentraciones (1mM, 16mM, 31mM y 46mM) y se depositaron distintos volúmenes (25 y 50µL) en papeles de filtro de 4 cm². Se monitoreó la generación de NPs tomando fotografías ópticas de las muestras a distintos tiempos y por HRSEM (High resolution scanning electron microscopy). Se observó una rápida aparición (15 minutos) de un halo de tinte rosado (relacionado con la formación de AuNPs) en los papeles con volumen de 25µL de la solución 1mM; mientras que en las soluciones más concentradas la aparición del halo demoró alrededor de 30 minutos. Esto se atribuyó a que, en la solución más diluida, la relación entre grupos reductores del papel con respecto al precursor metálico es más alta, por lo que la mayor disponibilidad de grupos reductores por ion hace que la velocidad de síntesis sea mayor. Los resultados de HRSEM (Figura 1) confirmaron la formación de AuNPs in-situ por reducción con los grupos funcionales del soporte y señalaron, además, que estas estructuras se localizan particularmente sobre las fibras del papel. Por otra parte, se determinó que las nanopartículas se ubican donde se observan los contornos coloreados (halos) y que son de diferente tamaño y forma dependiendo de las distintas condiciones de síntesis. Es posible entonces generar AuNPs de forma directa, simple y sencilla sobre papel de filtro sin el agregado de especies reductoras, un resultado novedoso y del que no se encuentran referencias en la bibliografía.

A continuación, se estudió la performance como sensores de todas las plataformas obtenidas por



reducción directa de $HAuCl_4$ sobre papel de filtro en la detección de una molécula modelo. Para ello, se depositaron sobre los sustratos distintas concentraciones de soluciones del colorante Violeta Cristal (VC) y se analizaron por espectroscopía Raman-SERS. La obtención de los últimos resultados de estos experimentos está actualmente en curso.



Figura 1. Imagen HRSEM de la muestra obtenida mediante el goteo de 25μL de HAuCl₄ 1mM sobre papel de filtro. Inset: Fotografía del papel de filtro donde se puede apreciar la aparición de un halo de coloración rosada correspondiente a la formación de AuNPs.

Los autores agradecen la financiación de la ANPCyT (Proyecto PICT18-2309), de la UNMdP (Proyecto 15/G592) y del CONICET (PIP 0594).

2. REFERENCIAS

1. R. Sha, N. Vishnu and S. Badhulika, MoS2 based ultra-low-cost, flexible, non-enzymatic and non-invasive electrochemical sensor for highly selective detection of Uric acid in human urine samples, Sensors and Actuators B: Chemical , 2019, 279 , p. 53–60.

2. H. Yousefi, H.-M. Su, S. M. Imani, K. Alkhaldi, C. D. M. Filipe and T. F. Didar, Intelligent Food Packaging: A Review of Smart Sensing Technologies for Monitoring Food Quality, ACS Sens. 2019, 4, p. 808–821.

3. Y. Yang and Z. D. Deng, Stretchable sensors for environmental monitoring, Applied Physics Reviews, 2019, 6, 011309.

4. L. J. Hubble and J. Wang, Sensing at Your Fingertips: Glove-based Wearable Chemical Sensors, Electroanalysis, 2019, 31, p. 428–436.

5. C.-W. Lee, H. Ko, S.-H. Gilbert Chang and C.-C. Huang, Invisible-ink-assisted pattern and written surface-enhanced Raman scattering substrates for versatile chem/biosensing platforms, 2018, 20, p. 5318-5326.

6. Y. Hou, C.-C. Lv, Y.-L. Guo, X.-H. Ma, W. Liu, Y. Jin, B.-X. Li1, M. Yang, S.-Y. Yao, Recent Advances and Applications in Paper-Based Devices for Point-of-Care Testing. Journal of Analysis and Testing, 2022.



ESTUDIO DE LA EFECTIVIDAD DE MEMBRANAS NANOESTRUCTURADAS PARA LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO

Lucía Yohai⁽¹⁾, Abdusalam Uheida⁽²⁾, Sergio Pellice⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾ Functional Materials, SCI, KTH, Hannes Alfvéns väg 12, 11419 Stockholm, Sweden

*Correo Electrónico (autor de contacto): yohai@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La presencia de arsénico (As) en aguas subterráneas constituye una importante amenaza para la salud humana en muchas regiones del mundo. Su presencia en el medio ambiente proviene, principalmente, de fuentes naturales y, en menor medida, como consecuencia de actividades humanas. El arsénico existe en sus formas inorgánicas y orgánicas. Las especies inorgánicas como ácido arsenioso (H₃AsO₃), arseniato (H₃AsO₄) y especies desprotonadas como H₂AsO₄⁻ y HAsO₄²⁻, se presentan en la mayoría de las aguas naturales y suelen ser extremadamente tóxicas. Los compuestos orgánicos de arsénico son menos perjudiciales para la salud. A nivel mundial, millones de personas están en riesgo de padecer los efectos adversos de la exposición al As. En la última década, la reducción de la concentración máxima sugerida de arsénico en agua potable (10 mg L⁻¹), según las normativas de la Organización Mundial de la Salud (OMS)¹, ha exigido el desarrollo de nuevas tecnologías eficientes y asequibles para reducir el contenido de arsénico del agua.

El proceso físico de adsorción ha sido y es el mayormente utilizado para reducir el contenido de contaminantes en solución debido a su facilidad de implementación y eficiencia. Para la remoción de As, varios tipos de absorbentes han sido utilizados. Los materiales basados en compuestos de hierro, se utilizan frecuentemente como adsorbentes en el tratamiento del agua contaminada con arsénico debido a la alta afinidad del hierro por las especies inorgánicas de arsénico, lo que le confiere una alta selectividad². La descontaminación de aguas utilizando nanopartículas como adsorbentes es una temática en desarrollo y de gran interés debido a sus propiedades como estabilidad térmica y mecánica, gran área superficial y reactividad química. Sin embargo, siguen existiendo inconvenientes que dificultan su implementación. Por ejemplo, pocos adsorbentes pueden producirse a un costo relativamente bajo, otros requieren mucho tiempo para alcanzar el equilibrio y/o no son adecuados para la adsorción de trazas de arsénico. En el caso de las nanopartículas, suelen ser difíciles de separar del agua al final del proceso debido a su tamaño y/o presentan una tendencia a aglomerarse, lo que disminuye la eficacia de adsorción. En particular, las nanopartículas de sílice mesoporosa pueden alcanzar áreas grandes superficiales lo que le permite tener un potencial de depuración elevado. El uso de nanofibras electrohiladas como material de soporte para inmovilizar nanopartículas es una técnica novedosa y una estrategia prometedora para superar los inconvenientes que tiene el uso de nanopartículas y para maximizar y explotar su eficiencia^{3,4}.

En este sentido, se estudió la eficiencia de un material compuesto para la adsorción de As(V). Para ello, se sintetizaron nanopartículas de sílice mesoporosa modificadas superficialmente, soportadas sobre nanofibras de poliacrilonitrilo. Para la modificación superficial de las nanopartículas se utilizaron dos precursores del polímero polietilenimina (PEI), de diferente peso molecular (600 y 10000 g mol⁻¹). En la figura 1, se muestra una imagen TEM de las nanopartículas



modificadas con PEI (10000 g mol⁻¹). Se evidencia una estructura ordenada y porosa, característica de nanopartículas del tipo MCM-41. Mediante un paso posterior de síntesis, las nanopartículas se adhirieron a la superficie de las nanofibras y fueron tratadas con Fe(III), obteniéndose las membranas compuestas, identificadas como M6 y M100, respectivamente. La concentración inicial de As(V) utilizada para los ensayos fue 4 mg L⁻¹ a pH 8. Esta concentración supera ampliamente el valor promedio hallado en las aguas subterráneas de los distintos países afectados y el pH es representativo de las mismas. Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo en modo batch, bajo agitación orbital. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), potencial zeta, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para cuantificar la concentración de As(V) se utilizó espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Las cinéticas de adsorción mostraron claras diferencias en la capacidad de adsorción de las membranas en función del tamaño del precursor utilizado. Luego de 90 minutos de contacto, M6 alcanzó un 35% de eficiencia para la remoción de As(V) mientras que M100 alcanzó un 94,7%. Para M100, el modelo de Langmuir describió la isoterma de equilibrio de adsorción, lo que sugiere la formación de una superficie saturada por una monocapa de As(V). Para los estudios de regeneración de la membrana se utilizó NaOH $(0,1 \text{ y } 0,5 \text{ mol } L^{-1})$. Los resultados muestran que una mayor cantidad de ligandos amino sobre la superficie, permite incrementar la carga de Fe(III), lo que determina una mayor eficiencia en la adsorción de As(V) en el material.



Figura 1. Imagen TEM de las nanopartículas modificadas con PEI (10000 g mol¹).

2. REFERENCIAS

1. WHO. World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality- 4th edition incorporanting the first addendum. (2017).

2. Hao, L., Liu, M., Wang, N. & Li, G. A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents. RSC Adv. 8, 39545–39560 (2018).

3. Martins, P. M. et al. Multifunctional hybrid membranes for photocatalytic and adsorptive removal of water contaminants of emerging concern. Chemosphere 293, (2022).

4. Salazar, H. et al. Reusable Nanocomposite Membranes for Highly Efficient Arsenite and Arsenate Dual Removal from Water. Adv. Mater. Interfaces (2021) doi:10.1002/admi.202101419.



Maria Vallejo-Martinez^(1,2), Ana Maria Gaviria⁽¹⁾, Adriana Restrepo-Osorio^{(1,2)*}

 ⁽¹⁾Grupo de Investigación Sobre Nuevos Materiales (GINUMA), Semillero de Investigación en Textiles (SI Textil), Universidad Pontificia Bolivariana, Circular 1 # 70-01, Medellín, Colombia
 ⁽²⁾Facultad de Ingeniería Textil y Nanotecnología, Escuela de Ingenierías, Universidad Pontificia Bolivariana, Circular 1 # 70-01, Medellín, Colombia.

* Correo electrónico: adriana.restrepo@upb.edu.co

1. RESUMEN

La fibroína de seda (SF), presenta cualidades destacables como alto desempeño mecánico, degradabilidad, facilidad de procesamiento, y versatilidad para ajustar sus estructuras químicas (1,2). Gracias a esto, este biopolímero ha sido estudiado para múltiples aplicaciones biomédicas de la mano con la técnica del electrospinning, la cual permite la obtención de fibras en escala nanométrica. La SF electrohilada posee una excelente biocompatibilidad in vitro e in vivo, gracias a que las nanoestructuras porosas permiten realizar funciones biológicas con una adecuada respuesta en el cuerpo humano (3,4).

La técnica de electrospinning depende de una serie de parámetros operacionales, de la solución y ambientales tales como flujo, voltaje aplicado, distancia aguja-colector, concentración, temperatura y humedad relativa, los cuales a su vez dependen del sistema polímero/solvente utilizado (5,6). Por lo cual establecer una serie de parámetros idóneos para el electrohilado es fundamental para obtener no tejidos con características morfológicas que cumplan con los requerimientos necesarios acorde con la aplicación de interés.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de las variables operacionales, de la solución y ambientales sobre la morfología de las fibras, el diámetro promedio, la porosidad y la densidad de defectos de los no tejidos electrohilados a partir de un sistema SF y ácido fórmico, en colector estático. Se examinaron las propiedades morfológicas de los no tejidos tras cambiar las condiciones de concentración, voltaje, flujo y distancia aguja-colector. Posteriormente, se seleccionó la mejor condición entre las evaluadas para cada flujo, considerando la menor presencia de defectos, y luego el efecto de las variables ambientales en estas condiciones de electrohilado. Los no tejidos obtenidos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y las imágenes se procesaron usando el software Fiji. Las fibras obtenidas se encontraron en el rango nanométrico, se observó que el aumento de la concentración del soluto posee un efecto directo sobre el diámetro promedio de las fibras, la porosidad y la densidad de defectos. Adicionalmente, se encontró que para disminuir los defectos tipo bead es necesario mantener la humedad relativa por debajo del 30 % y temperatura por encima de 35 C (Figura 1). Con los parámetros establecidos se obtuvieron no tejidos nanométricos de SF con una mínima presencia de defectos a partir de residuos de la cadena productiva de la sericultura colombiana. Considerando el rango de diámetro de estás fibras, su morfología y porosidad; es posible anticipar que los materiales desarrollados tienen potencial para ser considerados en aplicaciones en múltiples áreas de la bionanotecnología.





Figura 1. Micrografías a 5000 X sin control de condiciones de humedad y temperatura a) 11 %, 0.4 ml/h, 15 kV, c) 14 %, 0.4 ml/h, 15 kV, e) 15 %, 0.4 ml/h, 19 kV, g) 11 %, 1.2 ml/h, 15 kV, i) 14 %, 1.2 ml/h, 15 kV, k) 15 %, 1.2 ml/h, 21 kV. Con condiciones de humedad y temperatura controladas b) 11 %, 0.4 ml/h, 15 kV, d) 14 %, 0.4 ml/h, 15 kV, f) 15 %, 0.4 ml/h, 19 kV, h) 11 %, 1.2 ml/h, 15 kV, j) 14 %, 1.2 ml/h, 15 kV, l) 15 %, 1.2 ml/h, 21 kV.

2. REFERENCIAS

1. Asakura T. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials [Internet]. Kobayashi S, Müllen K, editors. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2014. 1–7 p. Available from:

http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-36199-9

2. Rockwood DN, Preda RC, Yücel T, Wang X, Lovett ML, Kaplan DL. Materials fabrication from Bombyx mori silk fibroin. Nature Protocols. 2011 Oct;6(10):1612–31.

3. Zhang F, Zuo B, Fan Z, Xie Z, Lu Q, Zhang X, et al. Mechanisms and control of silk-based electrospinning.

Biomacromolecules. 2012;13(3):798-804.

4. Qi Y, Wang H, Wei K, Yang Y, Zheng RY, Kim IS, et al. A review of structure construction of silk fibroin biomaterials from single structures to multi-level structures. International Journal of Molecular Sciences. 2017;18(3).

5. Haider A, Haider S, Kang IK. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. Vol. 11, Arabian Journal of Chemistry. Elsevier B.V.; 2018. p. 1165–88.

6. Williams GR, Raimi-Abraham BT, Luo CJ. Electrospinning fundamentals. Nanofibres in Drug Delivery. 2018;24-59.



(

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

M. Y. Paredes^{(1)*}, L. P. Martínez⁽²⁾, B. C. Barja⁽³⁾, M. C. Marchi⁽²⁾, A. V. Bragas⁽²⁾, E. Cortés⁽⁴⁾, S. A. Maier⁽⁴⁾, A. F. Scarpettini⁽¹⁾

⁽¹⁾Grupo de Fotónica Aplicada, Facultad Regional Delta, UTN. ⁽²⁾Departamento de Física, FCEN-IFIBA, UBA-CONICET. ⁽³⁾Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. INQUIMAE-CONICET ⁽⁴⁾Faculty of Physics, Ludwig-Maximilians-Universität München, Alemania

mparedes@frd.utn.edu.ar

1. RESUMEN

El arsénico (As) es el principal contaminante natural del agua subterránea, la exposición crónica en seres humanos ha sido asociada con una variedad de problemas de la salud, incluyendo varios tipos de cáncer.

Durante los últimos años el desarrollo de nuevas tecnologías de remoción se convirtió en un tema de gran interés a nivel mundial [1].

En este trabajo se presenta un material nanoestructurado para la remediación de aguas contaminadas con arsénico. Estas estructuras están formadas por nanopartículas de Fe_3O_4 decoradas con nanoesferas de oro (AuNps). Las AuNps actúan como catalizadores eficientes a través de la catálisis asistida por plasmones [2] (Figura 1), mientras que su base magnética actúa como adsorbente y permite una fácil remoción del agua.

Para obtener el nanomaterial, sintetizamos nanoesferas de oro de 15 nm a través de la reducción y estabilización por citrato, que luego adsorbimos sobre las nanopartículas de Fe₃O₄. El proceso de remediación consiste en la iluminación con excitación de los plasmones de superficie que generan pares electrón-hueco altamente reactivos, que aceleran la reacción de oxidación de As (lll) a As (V), siendo esta última especie, la menos tóxica. Una vez obtenida la especie oxidada, se adsorbe sobre la superficie de las estructuras que actúa como sitio activo. Finalmente, a través de su propiedad magnética, se remueven conjuntamente el arsénico y las nanoestructuras catalíticas. Los resultados demuestran que las nanopartículas de oro aceleran la reacción por mecanismos superficiales, la catálisis heterogénea, además incrementan su eficiencia al ser iluminada de forma resonante por efecto térmico y la generación de los pares electrón-hueco. Logramos obtener nanoestructuras magnéticas y catalíticas estables, con capacidad de adsorción de las diferentes especies de As sobre su superficie. Mediante el estudio del sistema con y sin iluminación resonante, logramos desacoplar y cuantificar el efecto de la catálisis heterogénea, el aporte por efecto térmico y la contribución de los pares electrón-hueco en la conversión de As (lll) a As (V).



Figura 1. Mecanismo de transferencia electrónica sobre, A) AuNps sin iluminar, catálisis heterogénea, B) AuNps iluminadas, catálisis asistida por plasmones.

2. REFERENCIAS

1. Khan, K.M., Chakraborty, R., Bundschuh, J., Bhattacharya, P., Parvez, F.,Health effects of arsenic exposure in Latin America: An overview of the past eight years of research. Sci Total Environ, 2020.710:136071. 2. Cortés, E., Adv. Opt. Mater, 2017. 5. 1700191.



Nancy M. Cativa*, Julieta Puig, Ignacio E. dell'Erba, Cristina E. Hoppe

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): nmcativa@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los materiales de cambio de fase (phase change materials, PCMs) presentan un elevado calor de fusión y un estrecho intervalo en su temperatura de fusión. Estos materiales han encontrado aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía, regulación de temperaturas en edificios, maquinaria y refrigeradores, liberación controlada de fármacos, sensores térmicos, y en el transporte y almacenamiento de productos sensibles a los cambios de temperatura como los medicamentos [1]. Una de las propiedades deseadas para un PCM, además de un alto calor de fusión, es una alta conductividad térmica. Una estrategia válida, para lograr el incremento de la conductividad térmica de un PCM, es la dispersión de nanoestructuras (Nanopartículas (NPs) metálicas o nanotubos de carbono) en el mismo.

Las NPs metálicas exhiben efecto fototérmico, es decir, pueden liberar calor de manera eficiente bajo una excitación óptica adecuada. Esto implica que pueden transformar la energía lumínica, absorbida por sus electrones libres de superficie, en energía vibracional de la red cristalina y en última instancia en calor que fluye al medio circundante. Dicho efecto es notorio debido a la gran relación superficie/volumen de las NPs.

Cuando las NPs se encuentran contenidas en un PCM, el efecto fototérmico puede provocar la fusión de este y de esta manera la energía lumínica absorbida quedaría almacenada en forma de calor latente de fusión.

Consecuentemente, el desarrollo de este nanomaterial, en el cual las NPs embebidas en la estructura de la red pueden actuar como antenas eficientes para mejorar la captación de calor proveniente de la radiación solar, resulta de vital interés debido a su potencial empleo como un eficiente colector de energía solar.

En este trabajo, se sintetizó un PCM a partir de la reacción entre un ácido graso (ácido palmítico $C1_6H_{32}O_2$) y una resina epoxi (diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA). Esta reacción epoxi-ácido, catalizada por una amina terciaria, se lleva a cabo a 90oC completándose en 70-80 minutos [2]. El producto obtenido presenta un estrecho intervalo de fusión centrado en 32-33°C (Figura 1) y un calor de fusión de 70 J/g, un valor aceptable para su uso como material de cambio de fase.

Por otro lado, se prepararon nanopartículas de plata (NPs de Ag) mediante la reducción de una sal de plata con polietilenglicol diglicidil éter (PEDGE, peso molecular 500 g/mol), el cual actúa como solvente, reductor y estabilizante [3]. El espectro UV-Visible de las NPs de Ag resultantes muestra una fuerte absorción de radiación en la región de 410–420 nm.

Finalmente, el PCM obtenido se modificó mediante el agregado de las NPs de Ag, manteniendo el sistema a una temperatura a la cual se favorece la homogenización del mismo (50°C). El producto se transfirió a un recipiente adecuado y se enfrío a temperatura ambiente.



Figura 1. DSC dinámico del producto de reacción entre el ácido palmítico y la resina DGEBA

Se estudiaron las propiedades fototérmicas de los PCMs obtenidos. Para ello, se determinó la curva de calentamiento en función de la irradiación para sistemas irradiados con baja y alta potencia luminosa (en presencia y ausencia de NPs) y se analizó el efecto antena de las mismas.

Agradecemos por el apoyo financiero a la ANPCyT (PICT-2018-2309), CONICET (PIP N° 0594) la UNMdP (Proyecto15/G592).

2. REFERENCIAS

1. D.C. Hyun, N.S. Levinson, U. Jeong, Y. Xia, Emerging Applications of Phase-Change Materials (PCMs): Teaching an Old Dog New Tricks, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 3780–3795.

2. J. Puig, I.E. dell'Erba, W.F. Schroeder, C.E. Hoppe, R.J.J. Williams, Epoxy-Based Organogels for Thermally Reversible Light Scattering Films and Form-Stable Phase Change Materials. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 11126–11133

3. C. Luo, Y. Zhang, X. Zeng, Y. Zeng, Y. Wang, The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science 288 (2005) 444–448.



Pedro A. Calderón¹ * , Pablo M. Botta¹, Paula G. Bercoff², M. Alejandra Fanovich¹

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), UNMdP- CONICET, Av. Colón 10850, 7600 Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾ Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF), UNC, e Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG), UNC-CONICET, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina

*Correo Electrónico: pcalderon@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El estudio de nanopartículas de óxido de hierro (IONPs) ha demostrado que éstas presentan un conjunto de características físicas y químicas que las convierten en buenas candidatas para aplicaciones en diferentes áreas científicas; sin embargo, la forma en cómo se obtienen, su tamaño, y morfología crean la necesidad de un enfoque particular de acuerdo a la aplicación a que con éstas se apunte. Existe un gran número de estudios en los cuales las IONPs son usadas como base de microsistemas mucho más complejos a los cuales se llega a través de un proceso de funcionalización; dicho proceso es de carácter químico y consiste en la inserción de grupos funcionales sobre la superficie de las IONPs que a su vez facilitan la incorporación de otras moléculas produciendo sistemas multifacéticos con un sinnúmero de posibles aplicaciones [1].

En este trabajo se presenta la síntesis mecanoquímica de IONPs a partir de una mezcla de reactivos precursores (FeCl_{3.6}H₂O, Fe y NaOH) y su posterior funcionalización con silano. Se realizaron tratamientos mecánicos en molino de alta energía (molino Fritsch Pulverisette 7) de hasta 24h en reactores de zirconia con una relación polvo/bolas 6,4:1 y se estudió el efecto del tiempo de molienda sobre los polvos obtenidos, los cuales se rotularon como A3, A6, A12 y A24. Una vez determinado el tiempo en el que se obtuvo las IONPs con el mejor conjunto características, se realizaron ensayos de silanización con 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (Glymo) por dos métodos diferentes: el primero denominado método convencional asistido por sonicación (Método 1) y el segundo silanización con dióxido de carbono supercrítico (Método 2). El objetivo de esta modificación es la posterior incorporación de las IONPs en un biomaterial compuesto. La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía FTIR y Raman, magnetometría de muestra vibrante (VSM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los polvos obtenidos luego de 2 horas de síntesis presentan patrones de DRX característicos de una estructura de espinela (grupo espacial Fd-3m), los cuales son compatibles con fases de magnetita y/o maghemita [2]. El valor de magnetización de saturación (Ms) fue alcanzado para todas las muestras; siendo la muestra A-12 la que presentó mayor valor de Ms (65,2 emu/g). Los tamaños de cristalito calculados por medio de la ecuación de Scherrer se encuentran entre 8 y 10 nm y concuerdan con el tamaño de partícula observado por TEM. El análisis por FTIR de las partículas funcionalizadas (Fig. 1) permitió corroborar la eficiencia de los métodos utilizados, dado que se detectaron bandas características del silano en las muestras tratadas por ambos métodos. [3]



Figura. 1. Espectros FTIR de la muestra A-12 sin funcionalizar y funcionalizada con Glymo en forma convencional (Método 1) y con CO2 supercrítico (Método2).

2. REFERENCIAS

1. Santiago Barahona, B. Tesis de grado: Funcionalización de materiales nanocarbonosos con polietilenimina,Universidad de Cantabria, 2016.

2. ICDD: Powder Difraction File, fichas 19-0629 (magnetita) y 39-1346 (maghemita).

3. Diorato Teixeira E., Britto de Faria A.C, Loureiro Dias, Aragón F, Mantilla John C., Coaquira José A.H, Alves Dias J. «Effects of silica coating on the magnetic properties of magnetite nanoparticles.» Surfaces and Interfaces 14 (2019): 34-43.



PREPARACION DE MATRICES DE NANOTUBOS DE TIO₂ CON NANOESTRUCTURA EN FORMA DE RAIZ DE LOTO

Patricia Perillo ^(1,2)*, Daniel Rodriguez ^(1,2)

⁽¹⁾ Departamento de Micro y Nanotecnología. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499 (1650) Bs As, Argentina.

⁽²⁾ Instituto de Nanociencia y Nanotecnología-CNEA-CONICET, Av. Gral. Paz 1499 (1650) Bs As., Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): perillo@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Para mejorar el rendimiento de los nanotubos de TiO_2 se ha propuesto desarrollar nuevas geometrías de los tubos, tales como nanovarillas, nanocintas, tubos con forma de bambú y de raíz de loto.

En el presente trabajo se fabricaron matrices de nanotubos de TiO_2 (TNA) con nanoestructura en forma de raíz de loto mediante un método de anodización electroquímica de dos pasos. En el primer paso, las chapas de Ti pulidas se anodizaron a un determinado voltaje durante 30 min en solución de etilenglicol con 0,6% en peso de fluoruro de amonio y 2 % en peso de agua. Luego fueron lavadas con agua deionizada para remover los nanotubos formados y obtener el sustrato de titanio texturizado consistente en concavidades altamente ordenadas. En el segundo paso, las muestras fueron nuevamente anodizadas a diferentes voltajes durante 3 h usando el mismo electrolito formándose los TNA.

Las morfologías formadas bajo diferentes voltajes de anodizado se investigaron en detalle mediante un microscopio electrónico de barrido. Los resultados muestran que las concavidades dejadas por la anodización del primer paso pueden servir de guía para el crecimiento uniforme de los TNA, si el voltaje de anodización del segundo paso es similar al del primer paso. Sin embargo, cuando se adoptan voltajes diferentes en el segundo paso, se pueden formar TNA con forma de raíz de loto. Se encuentra que los diámetros de los nanotubos son directamente proporcionales al voltaje aplicado en la anodización del segundo paso.



Figura 1. Nanotubos de TiO₂ con forma de raíz de loto de TNA fabricados a 40 V.

2. REFERENCIAS

1. Jin R.., Formation Mechanism of Lotus-root-shaped Nanostructure during Two-step Anodization, Electrochimica Acta, (2016), 188: pp 421-427.

2. Zhang Sh..., Formation of sunken hexagonal TiO_2 nanotube-clusters in sol electrolyte, Chemical Physics Letters (2022) 786: p 139168.



María Belén Perez Adassus ^(1,2)*, Paula Sofía Rivero^(1,2), Carla V. Spetter ^(2,3), Verónica L. Lassalle ^(1,2)

⁽¹⁾Instituto Nacional de Química del Sur (INQUISUR), Universidad Nacional del Sur, CONICET, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina

⁽²⁾Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina. ⁽³⁾Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), CONICET/UNS, Camino La Carrindanga km 7,5, Bahía Blanca, Argentina.

*belen.adassus@uns.edu.ar.

1. RESUMEN

Entre la gran variedad de contaminantes que afectan los recursos hídricos, el uso de colorantes orgánicos por parte de las industrias y su posterior deposición final, se ha vuelto una gran preocupación desde el punto de vista medioambiental. Estos compuestos se caracterizan por ser persistentes en el medio ambiente, generando problemas de bioacumulación en organismos vivos y cambios en la coloración del agua, impidiendo así que la luz solar pueda pasar a través la misma. Varias técnicas se han utilizado para remediar esta situación, siendo la fotocatálisis una de las más interesantes desde el punto de vista económico y de su facilidad de aplicación. Los nanomateriales semiconductores degradan oxidativamente estos compuestos orgánicos a través de la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), tales como radicales hidroxilos, superóxidos y peróxidos. Estas especies ROS son generadas por acción de la luz UV, la cual excita electrones y permite la formación de pares hueco-electrón en la superficie de estos semiconductores. El ZnO es un semiconductor, conocido por su amplio band gap, baja toxicidad, estabilidad química lo que le confiere excelentes propiedades para ser aplicado en fotocatálisis [1,2].

A pesar de la elevada eficiencia de estos materiales, se encuentran limitaciones asociadas a la dificultad en la separación del medio de reacción para su reúso y reciclado lo que compromete su aplicación en plantas de tratamiento. Los métodos convencionales de separación, tales como filtración y centrifugación son costosos y tediosos además de que pueden conducir a nuevos residuos. La separación magnética surge como una alternativa para mitigar estos inconvenientes [3]. Las nanopartículas (NPs) superparamagnéticas de óxidos de hierros, como la magnetita y maghemita, presentan excelente capacidad de adsorción, además de una fácil y rápida separación del medio de reacción a través de la aplicación de un campo magnético [4]

Cuando estos nanomateriales magnéticos se combinan con nanopartículas de ZnO se produce una sinergia de sus propiedades generando un nanomaterial novedoso con propiedades mejoradas en el área de fotocatálisis [5,6].

Se sintetizaron tres diferentes nanomateriales MZ1, MZ2 y MZ3, a base de nanopartículas ZnO y nanopartículas de óxido de Hierro, estudiando tres tipos de síntesis diferentes. Para MZ1 se sonicaron en un baño de ultrasonido NPS de magnetita y óxido de Zinc, previamente sintetizadas, en una dispersión acuosa durante 2 horas, a una potencia de 160W y frecuencia de 40Hz. El material MZ2, fue sintetizado por el conocido método semilla, partiendo de NPs de magnetita y realizando la coprecipitación de ZnO sobre las mismas. El tercer material MZ3, se sintetizó de igual manera que MZ2, pero partiendo ahora de una semilla de NPs de ZnO y coprecipitando magnetita.

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía electrónicade transmisión (TEM), Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía UV-Visible, y Dispersión de luz dinámica (DLS) para determinar su



diámetro hidrodinámico y Potencial Zeta (Zpot). A través de DRX se comprobó la presencia del patrón cristalino correspondiente al ZnO y Magnetita para los primeros dos materiales, siendo únicamente magnetita/maghemita la fase de óxido de hierro presente en MZ3. Se estudió la morfología a través de microscopia TEM observando grandes diferencias en los nanomateriales obtenidos. Los espectros de FTIR revelaron la presencia de bandas asociadas a la vibración del enlace Zn-O (~ 500 cm⁻¹) para MZ1 y MZ2, y para todos los materiales bandas asociadas a los óxidos de hierro, una a 570 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento del enlace Fe-O de los sitios octaédricos y tetraédricos y a 390 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento del enlace Fe-O en los sitios octaédricos únicamente (Fig.1) [7,8]. Los espectros de UV-vis. mostraron una señal de absorción en el rango de 370-400 nm, la cual fue en rango de mayor de absorbancia comparada con la señal característica a 370 nm, que corresponde a la absorción intrínseca que presentan los semiconductores de ZnO en las transiciones electrónicas de la banda de valencia a la de conducción.

Los materiales que mejores propiedades exhibieron en la caracterización se estudiaron en la degradación foto oxidativa del azul de metileno que se empleó como colorante modelo. Se analizaron diferentes parámetros tales como uso de radiación UV, tiempo de contacto y método de separación del medio de reacción. Los resultados demostraron que el material MZ2 es el que mejores rendimientos presentó, degradando un 97% del colorante a los 120 minutos de reacción (Fig.2).



Figura 1. Espectros FTIR de ZQ (NPs de óxido de Zinc) MZ1, MZ2, MZ3 y MAG (NPs de magnetita)

2. REFERENCIAS

[1] R.E. Adam, G. Pozina, M. Willander, O. Nur, Synthesis of ZnO nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH, Photonics Nanostructures - Fundam. Appl. 32 (2018) 11–18. https://doi.org/10.1016/j.photonics.2018.08.005.

[2] H. Agarwal, S. Venkat Kumar, S. Rajeshkumar, A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – An eco-friendly approach, Resour. Technol. 3 (2017) 406–413. https://doi.org/10.1016/j.reffit.2017.03.002.

[3] Q. Liu, L. Zhou, L. Liu, J. Li, S. Wang, H. Znad, S. Liu, Magnetic ZnO@Fe3O4 composite for self-generated H2O2 toward photo-Fenton-like oxidation of nitrophenol, Compos. Part B Eng. 200 (2020) 108345. https://doi.org/10.1016/j. compositesb.2020.108345.

[4] S. Ghanbarnezhad, S. Baghshahi, A. Nemati, M. Mahmoodi, Preparation, magnetic properties, and photocatalytic performance under natural daylight irradiation of Fe3O4-ZnO core/shell nanoparticles designed on reduced GO platelet, Mater. Sci. Semicond. Process. 72 (2017) 85–92. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.015.

[5] P. Goyal, S. Chakraborty, S.K. Misra, Multifunctional Fe3O4-ZnO nanocomposites for environmental remediation applications, Environ. Nanotechnology, Monit. Manag. 10 (2018) 28–35. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.03.003.

[6] S. Singh, K.C. Barick, D. Bahadur, Fe3O4 embedded ZnO nanocomposites for the removal of toxic metal ions, organic dyes and bacterial pathogens, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 3325–3333. https://doi.org/10.1039/c2ta01045c.

[7] I.E. Medina-Ramírez, C.E. Díaz de León-Macias, G. Pedroza-Herrera, R. Gonzáles-Segovia, J.A. Zapien, J.L. Rodríguez-López, Evaluation of the biocompatibility and growth inhibition of bacterial biofilms by ZnO, Fe3O4 and ZnO@Fe3O4 photocatalytic magnetic materials, Ceram. Int. 46 (2020) 8979–8994. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.145.

[8] M. Stoia, R. Istratie, C. Păcurariu, Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy, J. Therm. Anal. Calorim. 125 (2016) 1185–1198. https://doi.org/10.1007/s10973-016-5393-y.


Paula Sofia Rivero, María Gabriela Montiel Schneider*, Verónica Lassalle

⁽¹⁾Instituto de Química del Sur (INQUISUR), Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, CONICET, Av. Alem 1253 Bahía Blanca, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): gabriela.montielsc@gmail.com

1. RESUMEN

La detección temprana de enfermedades de alto impacto como las oncológicas o cardiovasculares representa un gran desafío para investigadores de diversas áreas. La técnica de diagnóstico por imágenes mediante resonancia magnética (RM) es una de las herramientas más importantes para la detección de múltiples enfermedades. Su eficiencia en muchos casos es fuertemente dependiente del contraste tisular que se genere y, con frecuencia, se necesita incorporar agentes de contraste (AC) para lograr dicho objetivo.

Las sustancias más utilizadas como AC son compuestos a base de gadolinio (Gd). Sin embargo, en los últimos años estos compuestos están siendo cuestionados en términos de su potencial toxicidad y acumulación en el organismo. Como alternativa se desarrollan AC basados en nanopartículas magnéticas de óxido de hierro (NPMs), biocompatibles y eficientes en términos de la capacidad de contraste.

Mediante el presente trabajo se llevó a cabo el diseño de NPMs funcionalizadas con compuestos de Gd. El fin es obtener AC alternativos a los actuales de menor toxicidad y mayor eficiencia. El trabajo incluye adaptar las vías de funcionalización de NPMs con compuestos de Gd y una exhaustiva caracterización de los nanosistemas diseñados.

La síntesis de las NPMs se realizó por el método hidrotermal utilizando polietilenglicol (PEG) como estabilizante (Mag@PEG) [2]. Posteriormente, se evaluó la modificación con gadolinio, empleando Gd(NO₃)₃₃ como fuente del mismo (Mag@Gd(OH)₃.[3] Además, se prepararon NPs de hidróxido de Gd puras como referencia (Gd(OH)₃ Nps).

Todas las formulaciones obtenidas fueron caracterizadas mediante técnicas de difracción de rayos X (XRD), Microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia UV-Visible y espectroscopia de absorción atómica. El diámetro hidrodinámico se determinó a través de la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS) empleando una suspensión acuosa de las NPs. Además, se determinó el potencial zeta de estas formulaciones mediante un equipo Malvern Zetasizer. Algunos de los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla 1. Los resultados de las caracterizaciones indicarían la formación de un sistema que combina magnetita e hidróxido de gadolinio. La caracterización por XRD mostró señales que coinciden con el patrón cristalino de magnetita e hidróxido de gadolinio. Los espectros correspondientes a espectroscopia FTIR mostraron las bandas asociadas al estiramiento del enlace Fe-O (alrededor de 580 cm⁻¹) y a Gd-O-H (estiramiento alrededor de 3612cm⁻¹ y de flexión alrededor de 700 cm⁻¹) con ligeros corrimientos respecto a las partículas de referencia.

El ligero aumento del diámetro hidrodinámico de Mag@Gd(OH)₃ con respecto a Mag@PEG sugiere la incorporación del Gd. Los valores de potencial zeta negativos indicarían la presencia de múltiples OH en la superficie.



En conclusión, un novedoso nanosistema híbrido NPMs-Gd fue sintetizado como posible AC para RM. En una etapa posterior se prevé evaluar su eficiencia para generar contraste en RMI y compararlo con las sustancias de referencia Mag@PEG y Gd(OH)₃ Nps.

	Mag@PEG	Gd(OH)3 Nps	Mag@Gd(OH)3
XRD (señales más representativas)	$2\theta = 30, 1^{\circ}; 35, 4^{\circ}y 62, 6^{\circ}.$	$2\theta = 16, 2^{\circ}; 28, 2^{\circ}y$ 29,5,	2θ = 16, 2°;28, 2°; 29, 5°; 30,2°; 35, 5° y 62, 7°.
TEM		X	
Diámetro hidrodinámico (nm)	213,1	243,0	264,6
Potencial zeta (mV)	-22.4	-17,2	-33,5
FTIR (bandas principales cm ⁻¹)	576	3612 716	3611 635 699 584

Tabla 1. Resumen de caracterizaciones de Mag@PEG, Gd(OH)₃ Nps y Mag@Gd(OH)₃.

2. REFERENCIAS

1. J. Estelrich, M. J. Sánchez-Martín and M. A. Busquets, Int. J. Nanomedicine, 2015, 10, 1727–1741.

2. P. KUMAR, H. Khanduri, S. Pathak, A. Singh, G. A. Basheed and R. P. Pant, Dalt. Trans., 2020, 49, 8672–8683.

3. A. Shabanzadeh-Kouyakhi, A. Masoudi and M. Ardestani, Ceram. Int., 2020, 46, 13442–13448



E.A. Benatti⁽¹⁾, N.S. De Vincentis⁽¹⁾, N. Al-Hamdany⁽²⁾, N. Schell^(3,4), H.-G. Brokmeier^(3,4), M. Avalos⁽¹⁾ and R E. Bolmaro⁽¹⁾*

⁽¹⁾Grupo de Física y Micromecánica de Materiales, Instituto de Física Rosario, CONICET-UNR. FCEIA, 27 de Febrero 210 bis, Rosario, Santa Fe, 2000, Argentina.

⁽²⁾Institute of Materials Mechanics, Department of Laser Processing and Structural Assessment, Helmholtz-Zentrum Hereon, Max-Planck Str. 1, 21502 Geestacht, Germany.

⁽³⁾Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik, TÜ Clausthal, Agricolastr. 6, Clausthal-Zellerfeld, 38678, Germany. ⁽⁴⁾Helmholtz-Zentrum Geesthacht, GEMS Outstation, Notkestr. 85, Hamburg, 22607, Germany.

*Correo Electrónico: abolmaro@ifir-conicet.gov.ar.ar

1. RESUMEN

En materiales severamente deformados los defectos de superficie interna, o tamaño de dominio, así como dislocaciones y maclas acumuladas son las características nanoestructurales que comandan las propiedades y comportamientos del material. El orden orientacional de la nanoestructura desarrollada agrega una complejidad más a los materiales nanoestructurados volumétricos. La misma necesita ser descripta cuantitativamente para explicar y predecir los comportamientos macroscópicos.

Durante el proceso de producción de metales y aleaciones, la deformación plástica es combinada con tratamientos térmicos que procuran disminuir o incrementar algunas propiedades del material, resultantes de la acumulación de defectos como dislocaciones, tamaño de granos, precipitados y tensiones residuales asociadas. Existen numerosos casos donde tanto la acumulación como la modificación posterior por tratamientos térmicos resulta altamente dependiente de la orientación preferencial (textura) del material, de la geometría y distribución espacial de los cristales constituyentes. Esta heterogeneidad y anisotropía juegan un papel decisivo en el éxito o fracaso del diseño de cualquier tratamiento térmico. El objetivo de este trabajo es mostrar avances en la determinación experimental de la distribución orientacional y espacial de defectos, su análisis y visualización.

Se muestra el análisis de patrones de Debye-Scherrer obtenidos a partir de experimentos de difracción de rayos X de sincrotrón en transmisión. Se construyen Figuras de Polos Generalizadas (GPF) luego usadas como input para el cálculo de Funciones de Distribución Generalizadas de defectos (dislocaciones o tamaño de dominio) siguiendo el método de Langford para separar la influencia de las microtensiones y el tamaño de dominio al ancho de pico. Se analizaron datos de sincrotrón de un acero "Interstitial Free" deformado y recocido como método de validar la metodología. Los resultados obtenidos fueron corroborados por medio de experimentos de Electron Backscatter Diffraction (EBSD), los que muestran consistencia con resultados previos y entre sí. La evidencia experimental muestra que, en la medida que la variable o cantidad que se estudia sea realmente sólo una función de la orientación cristalina y no de la interacción entre cristales vecinos, el estudio de funciones orientacionales de tales variables aporta una información valiosísima sobre el comportamiento y el desarrollo de las propiedades asociadas durante la deformación y tratamiento térmico.



O N

M

MAR DEL PLATA

DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Figura 1. GPFs recalculadas para a) Tamaño de dominio [nm], b) Densidad de dislocaciones [x1014m-2], tal como se obtienen mediante el modelo de Langford a partir de las FWHM GPFs para un acero IF laminado en frío, c) EBSD maps for the cold rolled sample, R75, for the partitions created to analyse the microstructure as a function of texture. For verifying the results obtained from XRD, three partitions were created: orientations along the -fibre, (011) // RD, orientations along the -fibre, (111) // ND, and all remaining orientations.

2. REFERENCIAS

1. Bunge, H. J. & Klein, H., (1996). Z. Metallkd., 87, 465-475.

2. Ribárik, G., Ungár, T., Gubicza, J. (2001). J. Appl. Cryst., 34 (5), 669–676.

3. Ungár T., Holden T. M., Jóni B., Clausen B., Balogh L., Csiszár G. and Brown D. W., (2015). J. Appl. Cryst., 48, 409–417.

FORMACIÓN POTENCIOSTATICA DE ESTRUCTURAS DENDRÍTICAS DE PLATA SOBRE SUPERFICIES NANOESTRUCTURADAS DE TITANIO

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Valentina C. Cajiao Checchin⁽¹⁾, Natalia S. Fagali⁽¹⁾, Marcela Lieblich⁽²⁾, Mónica A. Fernández Lorenzo⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, CONICET,

Diagonal 113, Casco Urbano, B1900 La Plata, Provincia de Buenos Aires, Argentina

⁽²⁾ Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Universidad Complutense de Madrid, Av. de Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid, España

*valentinacajiao@inifta.unlp.edu.ar; valen.svp@gmail.com

1. RESUMEN

Los depósitos de Ag sobre superficies de Ti son de interés en el desarrollo de superficies de implantes ortopédicos y dentales por sus características antimicrobianas [1]. La generación de superficies nanoestructuradas tales como nanotubos, nanoestructuras dendríticas y nanoestructuras compuestas, tienen particular interés clínico debido a su bajo costo, fácil aplicación, alta pureza de insumos y productos, además ser técnicas eco-sostenibles [2]. Se ha reportado en otros materiales tales como el SiO₂ [3] que una forma sencilla de controlar la estructura de los depósitos de Ag y su crecimiento localizado es utilizando matrices porosas. Basándonos en dicha información, se planteó como objetivo de este trabajo modificar superficies nanoestructuradas de Ti mediante depósitos de Ag por técnicas electroquímicas.

Con ese propósito, discos de Ti grado 2 pulidos a espejo (DTi) se anodizaron a diferentes potenciales (5, 10 y 15V), en dos ciclos de 2h cada uno en una solución de $HF/H_3PO_4/H_2O$ para obtener superficies de Ti nanoestructuradas (Ti-NE). Se empleó una celda de polietileno de alta densidad (PE-HD) en un arreglo de dos electrodos, utilizando como cátodo una barra de grafito y como ánodo, DTi [4].

Posteriormente, los Ti-NE se anodizaron a 0.8V utilizando como electrolito una solución acuosa de AgNO₃, generando así superficies Ti-NE-Ag. Por último, las muestras Ti-NE-Ag se calcinaron a 400°C. Se realizaron medidas de OCP durante 5 minutos en cada paso del procedimiento para examinar los cambios generados por el tratamiento. Posteriormente, se obtuvieron imágenes por SEM y espectros EDS para observar las nanoestructuras generadas y evaluar la incorporación de Ag en las mismas.

En la Fig. 1 se muestran las imágenes obtenidas por microscopia óptica metalográfica (1000x) y por SEM con electrones secundarios, para evaluar la topografía, y electrones retrodispersados para localizar la presencia de elementos pesados como la Ag. En cuanto al análisis topográfico, en las imágenes obtenidas a 60000x, se observaron nanoporos en la muestra Ti-NE(5V), superficie plana en Ti-NE(10V) y nanotubos en la muestra Ti-NE(15V). Asimismo, se pudo determinar que sobre las muestras Ti-NE(10V)-Ag y Ti-NE(15V)-Ag se formaron depósitos tipo dendritas donde se halló Ag por EDS pero no se detectó Ag en la muestra Ti-NE(5V)-Ag.

Los OCP se determinaron en solución de KCl y en AgNO₃ antes y después de la incorporación de Ag. Analizando las medidas de OCP iniciales y finales (Tabla 1) en KCl y en AgNO₃ se pudo notar el cambio en la reactividad de las superficies al sumergir las muestras en las distintas soluciones. Se registraron OCP negativos en la solución de KCl y valores altos positivos en la solución de AgNO₃ (cercanos a +300mV) en todas las muestras. Los mismos dan cuenta de modificaciones en la actividad superficial del óxido de Ti en presencia de los iones Ag⁺ y No₃⁻ ya que se observó un comportamiento diferente en otros electrolitos tales como CeCl₃[4]. Por otra parte, después de



realizar la electrodeposición en presencia de iones Ag, los valores de OCP final en AgNO₃ se mantuvieron similares para la muestra de Ti-NE(5V)-Ag, pero para las muestras de Ti-NE(10V)-Ag y Ti-NE(15V)-Ag, donde se detectó la presencia de formaciones dendríticas de Ag, bajaron en aproximadamente 50mV. Por último, al realizar las medidas de OCP final en KCl se notó que todas disminuyeron, alcanzando valores similares en todas las condiciones de anodizado, siendo ligeramente menor en el caso del Ti-NE(15V)-Ag.

Puede concluirse que es posible obtener superficies con depósitos tipo dendrita de Ag sobre Ti poroso nanoestructurado durante procesos de anodizado electroquímico. La topografía obtenida durante los anodizados condicionó la geometría y localización de los depósitos de Ag sobre la superficie. Las superficies obtenidas pueden ser de interés en el área de medicina/odontología por su potencial actividad antimicrobiana, que será evaluada en un futuro próximo. Asimismo, se comprobó que las medidas de OCP son útiles para seguir los cambios de la reactividad superficial de muestras de Ti asociados a la formación/disolución de TiO₂ y depósito/disolución de Ag en distintos electrolitos.



Figura 1. Imágenes de Ti-NE-Ag a 5V, 10V y 15V por (A) microscopía óptica metalográfica (1000X),
(B) SEM con electrones secundarios (recuadro interno: SEM con electrones retrodispersados) (5000X),
(C) SEM con electrones secundarios (60000X). (D) Espectros EDS y tablas de composición referidas a las imágenes a 5000X (las líneas verdes corresponden a las posiciones de los picos de Ag).
Se observan depósitos dendríticos tridimensionales en las figuras Ti-NE(10V)-Ag y estructuras más planas en la muestra Ti-NE(15V)-Ag.

	OCP inicial en KCl (mV)	OCP inicial en AgNO ₃ (mV)	OCP final en AgNO3 (mV)	OCP final en KCl (mV)
5V	-70	350	358	133
10V	-140	337	299	137
15V	-103	341	285	121

 Tabla 1. Potencial a circuito abierto (OCP) en KCl y AgNO3, antes (inicial) y después (final) de la electrodeposición de Ag. OCPi en KCl de DTi = -95mV.

2. REFERENCIAS

1. Arulmani, S., Introduction to Advanced Nanomaterials. 2018.

2. Archana Rajendran, Effect of Silver-Containing Titania Layers for Bioactivity, Antibacterial Activity, and Osteogenic Differentiation of Human Mesenchymal Stem Cells on Ti Metal. 2019.

3. Dmitry Yakimchuk. Silver nanostructures evolution in porous SiO2/p-Si matrices for wide wavelength surface-enhanced Raman scattering applications. 2018.

4. Gravina, A. N., Bioactivity enhancement of cerium-containing titanium oxide nanotubes. Relationship between surface reactivity and nanostructuring process. 2019.



Vanessa Volcanes Moreno*, Lucía Yohai, Raúl Procaccini, Sergio Pellice

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: vanessa.volcanes@intema.gob.ar

1. RESUMEN

El desarrollo de la ciencia de materiales híbridos orgánico-inorgánicos permite abordar desafíos cada vez más complejos alcanzando su aplicación en áreas tan diversas como la bioingeniería, remediación ambiental, farmacéutica, etc. Particularmente, la química de los compuestos organometálicos presenta gran potencial para diversas aplicaciones tecnológicas, permitiendo la obtención de materiales híbridos funcionales a escalas macroscópica y nanométrica. Así, a partir de procesos químicos de condensación hidrolítica, es posible desarrollar una ingeniería de nanopartículas y obtener estructuras altamente efectivas para la funcionalidad para la cual fue diseñada [1].

En este trabajo se presenta el desarrollo de nanopartículas de plata homogéneamente distribuidas y soportadas sobre la superficie de nanopartículas híbridas orgánico-inorgánicas. Las nanopartículas mesoporosas fueron sintetizadas con una estructura mesoporosa hexagonal, del tipo MCM-41, a partir de la condensación hidrolítica de tetraetoxisilano (TEOS), en medio acuoso alcalino, utilizando bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como surfactante. La superficie de las nanopartículas mesoporosas se modificó a través de un proceso de silanización con aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) y posteriormente se expusieron a un proceso de nucleación superficial y crecimiento de nanopartículas de plata. Los materiales desarrollados se caracterizaron mediante DTA y TGA, espectroscopias FTIR y UV-visible, XRD, XRF y TEM.

Se comprobó la eficacia de la modificación superficial de las nanopartículas mesoporosas con grupos amino para la promoción del proceso de nucleación y crecimiento de nanopartículas de plata sobre su superficie.

De este modo, dichas nanopartículas de plata pueden desarrollarse y estabilizarse, presentando una distribución de tamaños muy estrecha, con tamaño medio inferior a los 10 nm, sobre la superficie de las nanopartículas mesoporosas. A su vez, las nanopartículas mesoporosas presentaron una gran capacidad de carga de plata en estado iónico y en pequeños clusters dentro de sus poros. Esta morfología obtenida, de sistema mixto de nanopartículas híbridas mesoporosas y nanopartículas de plata de menos de 10 nm de diámetro, tiene potencial aplicación en sistemas biocidas donde la liberación continua y regular de iones Ag^+ es requerida [2].





Figura 1. Imagen TEM de nanopartículas mesoporosas tipo MCM-41cargadas con nanopartículas de plata.

2. REFERENCIAS

1. M. Naito, T. Yokoyama, K. Hosokawa, K. Nogi. Nanoparticle Technology Handbook. Elsevier. Netherlands. 2018 2. V. Dal Lago, L. França de Oliveira, K. de Almeida Gonçalves, J. Kobarg, M. Borba Cardoso, Size-selective silver nanoparticles: future of biomedical devices with enhanced bactericidal properties, J. Mater. Chem. 21 (2011) 12267.



Victoria Guglielmotti⁽¹⁾*, Emil Fuhry⁽²⁾, Kannan Balasubramanian⁽²⁾, Diego A. Pallarola⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de General San Martín, Av. 25 de mayo y Francia, San Martín, 1650, Argentina.

⁽²⁾ Department of Chemistry, School of Analytical Sciences Adlershof (SALSA) & IRIS Adlershof, Humboldt- Universität zu Berlin, Unter den Linden 6, 10117 Berlin, Germany

*Correo Electrónico: vguglielmotti@unsam.edu.ar

1. RESUMEN

El desarrollo de herramientas de diagnóstico basadas en la interacción de células con superficies requiere la comprensión de las interacciones de reconocimiento y adhesión célula-célula y célula-matriz extracelular.

Su estudio es de fundamental importancia para muchas condiciones fisiológicas y fisiopatológicas tales como la angiogénesis, enfermedades autoinmunes y la metástasis del cáncer.

Los biomateriales han evolucionado desde simples sustratos inertes que soportan pasivamente la adhesión y el crecimiento celular hasta superficies bioactivas con la capacidad de interactuar activamente con células y tejidos para controlar respuestas biológicas definidas. [1] Entre otros factores, el comportamiento celular depende fuertemente de la rigidez del sustrato. [2] Los biomateriales deberían imitar el microambiente celular e, idealmente, brindar la capacidad de reproducir las señales bioquímicas y biofísicas involucradas en la progresión del ciclo celular. Por lo tanto, es de suma importancia desarrollar biomateriales de rigidez variable capaces de responder a los cambios en las interacciones entre la célula y el entorno de forma instantánea, no destructiva y sin marcadores. En este sentido, los dispositivos basados en el registro de la impedancia electroquímica han demostrado gran potencial para el estudio de eventos de adhesión celular con las mencionadas ventajas.

Entre varios materiales candidatos, el grafeno se ha utilizado ampliamente en sensores eléctricos para monitorear procesos físicos, químicos y biológicos sin marcadores. [3] Es el único material de un solo átomo de espesor que se puede utilizar para la detección electrónica en un entorno líquido. Debido a su naturaleza de espesor atómico, flexibilidad y biocompatibilidad, las interfaces de grafeno-células se están explorando para obtener diversos tipos de información biológica. [4]

Nuestro enfoque se basa en el desarrollo, fabricación, caracterización y funcionalización de láminas de grafeno individuales para ser utilizadas como electrodos de trabajo, que se transferirán a sustratos de rigidez variable para monitorear procesos celulares. La motivación detrás del uso de grafeno radica en la naturaleza altamente conformacional de estas películas, lo cual es difícil de lograr usando tintas o materiales semiconductores o metálicos. Además, se espera que la naturaleza atómica de los electrodos de grafeno mantenga no solo la morfología del sustrato subyacente, sino también las propiedades electrostáticas y biocompatibles, que serán esenciales para observar las células en un microambiente controlado. Se presentan resultados correspondientes al diseño y caracterización de electrodos de grafeno sobre polidimetilsiloxano (PDMS) en distintos rangos de rigidez.



Electrodos de grafeno sobre sustratos de polidimetilsiloxano (PDMS) (Sylgard 184, relación 1:10 base:agente de curado). Se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica (CV) en presencia de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2^+/3^+}$ a diferentes velocidades de barrido, como se muestra en la Figura 1. Los sustratos de Gr-PDMS fabricados exhibieron una buena capacidad electroquímica hacia la reducción/oxidación de la cupla redox.

Para procesos de transferencia de electrones rápidos con difusión limitada, la corriente máxima es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, como lo indica la ecuación de Cottrell. Estos resultados constituyen el primer informe de electrodos blandos con baja capacitancia y excelentes propiedades de transferencia de electrones, lo que los hace adecuados para sondear eventos de adhesión celular mediante técnicas electroquímicas.



Fig. 1. (a) Voltamogramas cíclicos de $Ru(NH_3)_6^{2^+/\delta^+}$ en electrodos PDMS recubiertos de grafeno a pH=7,47 a diferentes velocidades de barrido. Todas las medidas se realizaron a la misma fuerza iónica. (b) Dependencia de la velocidad de barrido de la corriente máxima

2. REFERENCIAS

1. Lutolf, M. P., Gilbert, P. M., & Blau, H. M. (2009). Designing materials to direct stem-cell fate. Nature, 462(7272), 433-441.

3. Balasubramanian, K., & Kern, K. (2014). 25th Anniversary Article: Label-Free Electrical Biodetection Using Carbon Nanostructures. Advanced Materials, 26(8), 1154-1175.

4. Kostarelos, K., et al. (2017). Graphene in the Design and Engineering of Next-Generation Neural Interfaces. Advance Materials, 29, 1700909.

^{2.} Bissell, M. J., & LaBarge, M. A. (2005). Context, tissue plasticity, and cancer: are tumor stem cells also regulated by the microenvironment?. Cancer cell, 7(1), 17-23.



Yanet Mansilla⁽¹⁾, Mauricio Arce^(1,2), Catalina E. Jiménez⁽²⁾, Horacio Troiani⁽¹⁾, Juan Basbus⁽¹⁾, Daniel M. Többens⁽²⁾, Adriana Serquis⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centro Atómico Bariloche, INN-CNEA-CONICET, Av. Bustillo 9500, S. C. de Bariloche, Rio Negro, 8400, Argentina, ⁽²⁾ Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Albert-Einstein-Str.15, 12489, Berlin, Germany.

*Correo Electrónico (autor de contacto): yanet.mansilla@cab.cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Los materiales de base circonia poseen un conjunto único de propiedades atractivas, que son responsables de las numerosas aplicaciones en las que se utilizan [1]. Algunas de ellas implican el uso de películas delgadas, cuyas propiedades dependen en gran medida de los métodos de síntesis y depósito. Los cambios más importantes en el diagrama de fases del Zr-O, y por tanto en las propiedades del material, se producen cuando el tamaño de cristalita se reduce hasta la nanoescala [2,3]. En estos casos, es posible retener fases de alta simetría, como la cúbica y tetragonal que presentan mejores propiedades mecánicas, a temperatura ambiente. La adición de itria a la circonia también puede conducir a la estabilización de las fases de alta simetría, produciendo la conocida circonia estabilizada con itria (YSZ). La YSZ es el electrolito más utilizado en las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) debido a su alta y pura conductividad iónica por encima de los 800 °C. Sin embargo, las altas temperaturas de funcionamiento provocan una alta tasa de degradación, lo que aumenta el coste de esta tecnología. Se han propuesto diferentes estrategias para reducir la temperatura de operación de la SOFC, siendo un enfoque atractivo el empleo de electrolitos densos basados en películas delgadas [4].

En este trabajo se sintetizaron películas de ZrO₂ e 8YSZ (circonia estabilizada con 8% mol de itria) a través del método sol-gel y se depositaron por dip-coating sobre sustratos de vidrio. El espesor, morfología y microestructura de las peliculas se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM). El proceso de cristalización se estudió in-situ mediante difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD) en la línea KMC-2 del sincrotrón BESSY II de Berlín, variando la temperatura entre 300 y 800 °C. En paralelo, modo in-operando, se realizaron mediciones de conductividad eléctrica utilizando el método de dos puntas.

Las películas delgadas están conformadas por nanocristales, presentan un espesor entre 100 y 200 nm, son densas y uniformes. El estudio in-situ nos permitió determinar el inicio de la cristalización, la evolución del tamaño de cristalita, las fases cristalinas presentes y la expansión térmica de las películas, ver Figura 1a. La resistividad medida en simultáneo nos permitió correlacionar el transporte en función de la temperatura y las propiedades estructurales. Tanto en las películas delgadas de ZrO₂ como en las de YSZ, las fases de alta simetría (tetragonal y cúbica, respectivamente) se mantienen a alta temperatura y después del enfriamiento, ver figura 1b.



Figura 1. a) Mapa de intensidades difractadas (medidas durante el calentamiento de una película delgada de 8YSZ), tamaño de cristalita, parámetro de red y conductividad vs temperatura, b) Refinamiento Rietveld de difractograma de 8YSZ medido a 25 °C.

2. REFERENCIAS

1. Chen, Y.W., Moussi, J., Drury, J. & Wataha, J. (2016). Exp. Review of Medical Devices. 10, 945.

- 2. Garvie, R. C. (1965). J. Phis.Chem. 69, 1238.
- 3. Butler, E.P. (1985). Mater. Sci. Technol. 1, 417.

4. Tarancon, E.P. (2009). Progress in Materials Science. 4, 1130.

UNA VEZ MÁS ACERCA DE AERO-EUTÉCTICOS Y SUS APLICACIONES

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Alicia N. Roviglione⁽¹⁾ *, Ricardo W. Gregorutti⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Av. Paseo Colón 850, Ciudad Autónoma de Buenos Aires C1063ACV, Argentina.

⁽²⁾ Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica—CICPBA, Av. 52 e/121 y 122, La Plata B1900AYB, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): arovi@fi.uba.ar

1. RESUMEN

En SAM-CONAMET`2016 presentamos una nueva familia de materiales porosos jerárquicamente estructurados [1]. Al igual que en la conocida técnica de conformación de materiales porosos mediante "templates" (o moldes) algo debe ser removido para la obtención de porosidad cuyo rol será protagónico en el producto final. Denominamos Aero-eutéctico a un material obtenido de un sistema eutéctico cuya morfología ha sido diseñada mediante técnicas de solidificación que ulteriormente se somete a una disolución selectiva para reemplazar una o más fases del eutéctico por aire. La fase retenida es un nuevo material poroso.

En esta ocasión se presentan resultados preliminares del uso como cátodo en baterías de Li-O₂ de Grafito Aero-Eutéctico (GAE) obtenido de fundición de hierro gris variedad morfológica laminar D según ASTM A 247;(GAE-D). En el primer estudio [2] se dan detalles de la obtención del AGE-D y su caracterización general (corresponde recordar que cada morfología es un GAE distinto) y se reporta la primera prueba en baterías de investigación montadas y ensayadas en el (CIDMEJu), Centro de Desarrollo Tecnológico General Manuel Savio, dónde se constata que el contacto con el electrólito (1M litio bis-(trifluorometanesulfonil)-imida (LiTFSI)- éter dimetílico de trietilenglicol (Triglyma) es satisfactorio, al punto de garantizar la reacción de reducción de oxígeno (ORR, que comienza cerca de 2,6V) y la de evolución de éste (OER) a partir de 3,2 V). Un segundo estudio [3] con la colaboración de Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados, (UNRC-CONICET) Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto arroja resultados positivos, con aumento importante en la ciclabilidad por el agregado de un mediador redox, Ru(bpy)₃(ClO₄)₂, al electrolito 1M LiTFSI-Triglyma.

Las figuras. 1 a), b), c) y d) ilustran lo expuesto.

Las baterías de Li- O_2 continúan siendo investigadas pero, además, se abre la posibilidad de ensayar los cátodos de GAE en pilas de Li-S⁰. En particular se estudiará el rol de la morfología del grafito dado que en aparente contradicción a la denominación de "compactas" el GAE de fundición compacto/vermicular (GAE-V) debería exhibir una porosidad intrínseca distinta y mayor debido a su génesis [3]. Medidas realizadas con isotermas de adsorción de N₂ estarían confirmado esta hipótesis. Un problema mayor a resolver en estas pilas es el "swelling" o pérdida del S cuando éste se reduce. La porosidad mencionada podría ayudar a ralentizar dicha pérdida de S pero genera un nuevo desafío a la hora del llenado con S de poros mucho más pequeños. Se ha desarrollado una nueva técnica de llenado muy rápida basada en dilución y fundido a baja temperatura del S (a diferencia del método denominado actualmente "melt diffusion a 155 °C) con la que espera resolver el llenado preservando la conductividad eléctrica del grafito portante



dado que el S es aislante eléctrico.

Asimismo, se presentará el resultado de la obtención de aero-eutectico de Si⁰ (AESi) obtenido de la aleación Al-S con bajo grado de modificación morfológica.

Por último se muestra un ejemplo de aero- eutéctico mixto GAE-D-AESi, obtenido por combinación de los dos anteriormente mencionados, con vistas a ser probados como ánodo combinado Grafito-Si⁰ en baterías de ión litio.



Figura 1: (a) Microestructra SEM del cátodo de GAE-D, en el inserto las dimensiones (0.5mm de espesor); (b) Voltametría ciclica a 0.02 Vs-1 1M (LiTFSI) en solución de Triglyma (Argón en línea de puntos y oxigenada en línea continua); (c) ciclos de carga y descarga Li-O₂ mismo electrolito sin y con (d) 5 mM Ru(bpy)₃(ClO₄)₂. Densidad de corriente 0.1mA cm⁻². Descarga limitada a 0.5 mAh cm². El no de ciclos se incluye en la figura.

2. REFERENCIAS

1. Ricardo W. Gregorutti, Alicia N. Roviglione, Rodolfo A. Kempf. "Aeroeutecticos de Grafito" 160 Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (SAM CONAMET)- Simposio Materiales y Tecnologías para la Industria Metalmecánica y Aeroespacial, 22 al 25 noviembre de 2016, Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba.

2. Ricardo Walter Gregorutti, Alvaro Yamil Tesio, Juan Luis Gómez-Cámer, Alicia Norma Roviglione, Synthesis and Characterization of Aero-Eutectic Graphite Obtained by Solidification and Its Application in Energy Storage: Cathodes for Lithium Oxygen Batteries Electronic Materials 2020, 1(1), 17-27; https://doi.org/10.3390/electronicmat1010003.

3. Alicia N. Roviglione, Alvaro Yamil Tesio, Fernando Fungo, Ricardo Walter Gregorutti, "Graphite dendrites in cast iron and their fundamental role in the control of morphology to obtain Aero-eutectic Graphite". Paper invitado Special Issue: Crystallization and Growth of Graphite Minerals 2021, 11(2), 109; https://doi.org/10.3390/min1102010.

MEJORAMIENTO DE CATODOS PARA PILAS DE COMBUTIBLEDE OXIDO SOLIDO (SOFC) EN BASE A PEROVSKITAS $SrFe_{0.45}Co_{0.5}M_{0.05}O_{3-\delta}$ (M = Ir, Ru, Ti)

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Alex Alveal⁽¹⁾*, Vanessa Cascos⁽²⁾, José Antonio Alonso⁽³⁾, Loreto Troncoso⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Materiales y procesos termomecánicos, Universidad Austral de Chile, General Lagos 2086, Valdivia, Chile.
 ⁽²⁾ Departamento de Química Inorgánica, Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense, s/n, 28040 Madrid, España
 ⁽³⁾ Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, C.S.I.C., C. Sor Juana Inés de la Cruz, 3, 28049 Madrid, España

*Correo Electrónico (autor de contacto): alex.alveal@alumnos.uach.cl

1. RESUMEN

Se prepararon perovskitas en base a $SrFe_{0.45}Co_{0.5}M_{0.05}O_{3.5}$ (M = Ir, Ru, Ti) para ser usados como cátodos en celdas de combustibles de oxido solido (SOFC). Los diferentes materiales fueron sintetizados usando la técnica química de citrato nitrato y tratamientos térmicos al aire. La caracterización e identificación de impurezas se realizó usando difracción de rayos x en un difractónetro D2 Phaser (Bruker). Para determinar las características de la estructura cristalina se estudiaron los datos obtenidos de la técnica de difracción de neutrones en polvo (NPD), aplicada en un rango de temperaturas de 25-800°C. Los datos fueron procesados con el método Rietveld, a través del software FULLPROF. La super estructura observada para todas las combinaciones de compuestos es tetragonal a temperatura ambiente, cambiando a cúbica simple con el aumento de la temperatura. Un resultado a destacar del análisis de la estructura cristalina son las vacantes de oxígeno obtenidas (δ) de 2.648, 2.571, 2,633 para los compuestos dopados con Ir, Ru y Ti respectivamente. Posteriormente se analizaron las propiedades térmicas para determinar los valores de coeficiente térmico y su compatibilidad con los demás componentes de la SOFC, además de un análisis térmico que permitió identificar la temperatura de cambio en la superestructura y contrastar las vacantes de oxígenos obtenidas por el método de refinamiento Rietveld. Los resultados para ambos análisis fueron optimistas para validar los compuestos como candidatos de cátodos, el coeficiente térmico (TEC) son 23.21x10-6 K⁻¹ para $SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ir_{0.05}O_{2.648}, 22.87x10-6 \text{ K}^{-1} \text{ para } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ru_{0.05}O_{2.571} \text{ y } 22.90x10-6 \text{ K}^{-1} \text{ para } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.05}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.05}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.05}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.05}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.05}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.05}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.05}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.05}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.05}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.05}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.05}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.05}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.05}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.05}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ti_{0.5}O_{2.633}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan las vacantes } SrFe_{0.45}Co_{0.5}Co_{0.5}Ti_{0.5}O_{2.63}, así también los valores obtenidos en el análisis térmico validan la$ de oxígeno calculadas con el refinamiento de Rietveld, teniendo un margen de 0.5 puntos porcentuales entre ambos resultados.

Propiedades claves a conocer para la selección de un cátodo son las mediciones de la resistencia a la reducción de oxígeno (ORR), la cual fue visualizada por ensayos de impedancia electroquímica variando la temperatura desde los 100 a 900°C. Para el ensayo de impedancia el cátodo se pintó sobre un electrolito en base LSGM sintetizado a través del método cerámico.

De los tres compuestos la ORR medida para el material dopado con Ru presentó los mejores resultados, arrojando valores de $0.0583\Omega \text{cm}^2$. Comparado con publicaciones previas[1-2] este valor es más bajo, por lo cual transforma al SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ru_{0.05}O_{2.571} en un buen candidato para cátodo en las celdas de oxido sólido.





Figura 1. Valores de impedancia para $SrFe_{0.45}Co_{0.5}Ru_{0.05}O_{2.571}$

2. REFERENCIAS

[1] Cascos, V.,Troncoso, L.,Larralde, A.,Álvarez-Galván, C.,Fernández-Díaz, M.T.and Alonso, J.A, M = Ir4+,Ta5+-Doped SrCo0.95M0.05O3-δ Perovskites: Promising Solid-Oxide Fuel-Cell Cathodes, CS Appl. Energy Mater. 4, 1, 500–509, 2021, https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02404

[2] V. Cascos, L. Troncoso, M. T. Fernández-Diaz, and J. A. Alonso, SrCo1-xRuxO3- δ (x = 0.05, 0.1 and 0.15) perovskites as outperforming cathode material in Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC), ACS Appl. Energy Mater., 1, 4505–4513, 2018, https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00376

OBTENCION DE UNA SOLUCION SOLIDA DE Cu-Ni-Al MEDIANTE ALEADO MECANICO

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Carola Martínez⁽¹⁾*, Iván González⁽²⁾, Camila Arcos⁽³⁾, Barbara Valverde⁽⁴⁾, Mamie Sancy⁽⁵⁾, Claudio Aguilar⁽²⁾

⁽¹⁾Departamento de Ingeniería de Obras Civiles, Universidad de La Frontera, Av. Francisco Salazar 01145, Temuco, Chile. ⁽²⁾Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. España 1680,

Valparaíso, Chile.

⁽³⁾ Departamento de Ingeniería Mecánica y Metalúrgica, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackenna 4860, Santiago, Chile

⁽⁴⁾Instituto de Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Av. Universidad 330, Valparaíso, Chile.

⁽⁵⁾ Escuela de Construcción Civil, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackenna 4860, Santiago, Chile

*Correo Electrónico (autor de contacto): carola.martinez@ufrontera.cl

1. RESUMEN

El aumento de la demanda mundial de energía ha intensificado la investigación sobre recursos energéticos renovables [1]. Bajo este contexto, las celdas combustibles son un dispositivo atractivo por generar electricidad sin emisiones de dióxido de carbono [2]. Dentro de las cuales destacan las celdas combustibles de carbonato fundido (MCFC) por ser un dispositivo electroquímico más eficientes debido a la recuperación de calor, que opera a una temperatura cercana a los 600°C [3]. Actualmente, el ánodo utilizado en MCFC es un electrodo poroso de Ni-Al. Sin embargo, la interacción entre el ánodo y el electrolito ((Li,K)₂CO₃) produce problemas como inestabilidad estructural, contaminación y alto costo. Estas alteraciones estructurales del ánodo pueden disminuir la respuesta electroquímica, por ende, la eficiencia de la celda combustible. En este sentido, las propiedades de las aleaciones Ní-Cu han motivado la investigación y el escalado para diseñar materiales más económicos y eficientes [4]. Por lo tanto, para mejorar los principales problemas antes mencionados se estudia la obtención de una nueva aleación compuesta por cobre, níquel y aluminio (Cu-Ni-Al) mediante aleado mecánico utilizando dos rutas de síntesis.

El aleado mecánico se realizó con polvos elementales: Níquel (<10 mm, 99+, Merck); Cobre (<63 μ m, >99%, Sigma Aldrich) y Aluminio (<60 mm, 99,9%, Good Fellow) en un molino planetario Fritsch modelo Pulverisette 5. La aleación mecánica se realizó mediante dos vías de síntesis: i) Ruta 1: a partir de una solución sólida de Cu-50Ni, previamente obtenida por 30 h de molienda, y polvo elemental al 5% Al (% peso), y ii) Ruta 2: a partir de polvos elementales Cu, Ni y Al en composiciones de polvo de 47.5Cu-47.5Ni-5Al (% en peso). Las condiciones de molienda en todos los casos fueron: BPR = 10:1, 2% peso de ácido esteárico, en atmósfera inerte de Ar. Los tiempos de molienda utilizados fueron de 1, 5, 10, 15, 20 y 30 h efectivas (ciclo on/off 30/15 min) a una velocidad de 350 r.p.m. La estructura cristalina se analizó mediante difracción de rayos-X utilizando un difractómetro de polvo multipropósito (STOE STADI MP), equipado con monocromador curvo de germanio (111) tipo Johann, 40 kV, 30 mA. Los parámetros microestructurales se analizaron por refinamiento Rietveld utilizando el Software MAUD. La morfología y distribución del sistema Cu-Ni-Al se determinó por microscopía electrónica de barrido (SEM) mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FE-SEM, QUANTA FEG 250.

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de la aleación Cu-Ni-Al obtenidas mediante ambas rutas de síntesis. En la figura 1 a se observa que a las 5 h de molienda la

intensidad de los picos de difracción del Al disminuye atribuyéndose a la formación de una solución sólida CuNiAl. Luego, a las 10 h de molienda se aprecian los picos asociados a Cu y Ni atribuido a una descomposición de la solución solida de CuNi, la cual al incrementar el tiempo de molienda nuevamente se observa la formación de la solución solida de CuNiAl. En cambio, en la figura 1b se muestra que a las 10 h de molienda se obtiene una solución solida CuNiAl la cual es estable hasta las 30 h de molienda. Por lo tanto, la ruta más eficiente desde el punto de vista del tiempo de molienda es la que comienza con la aleación mecánica de los tres polvos elementales (Cu, Ni, y Al) porque es posible obtener la solución sólida CuNiAl estable a las 10 h de molienda.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. Evolución de las fases del sistema CuNiAl en función del tiempo de molienda a) ruta 1 y b) ruta 2.

2. REFERENCIAS

1. Mehrpooya M, Raeesi M, Pourfayaz F, Delpisheh M. Investigation of a hybrid solar thermochemical water-splitting hydrogen production cycle and coal-fueled molten carbonate fuel cell power plant. Sustainable Energy Technologies and Assessments 2021.47: p.101458

2. Abdelkareem MA, Lootah MA, Sayed ET, Wilberforce T, Alawadhi H, Yousef BAA, et al. Fuel cells for carbon capture applications. Science of The Total Environment 2021.769: p.144243.

3. Abdelkareem MA, Tanveer WH, Sayed ET, Assad MEH, Allagui A, Cha SW. On the technical challenges affecting the performance of direct internal reforming biogas solid oxide fuel cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2019.101: p.361–75.

4. Mishra Y, Singh D. Preparation and study of Al-Cu-Ni ternary alloys by powder metallurgy techniques. Materials Today: Proceedings 2020.25: p.913–8.



ESTUDIO DE PEROVSKITAS SUSTITUIDAS La_{2-x}Sr_xCuMnO₆ COMO MATERIAL DE ELECTRODO PARA SUPERCAPACITORES

Federico Ponce ⁽¹⁾*, Julia Tasca ⁽¹⁾, Marcela Bavio ⁽¹⁾

⁽¹⁾Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN), CONICET – UNCPBA - CICPBA, Av. Del Valle 5737, B7400JWI Olavarría, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): federicoponcee@gmail.com

1. RESUMEN

Los supercapacitores son dispositivos electroquímicos capaces de almacenar energía, con múltiples aplicaciones relacionadas al uso de fuentes de energía renovables, la movilidad eléctrica, la robótica y los dispositivos electrónicos, entre otras. Una forma de utilizarlos es combinados con baterías en sistemas híbridos, aprovechando las ventajas de cada dispositivo [1]. A diferencia de las baterías, los supercapacitores tienen una mayor densidad de potencia y un ciclo de vida más largo, pero una menor densidad de energía, lo cual limita sus aplicaciones. La densidad de energía depende de la capacitancia y del voltaje del supercapacitor; la capacitancia está determinada principalmente por el material de electrodo, y el voltaje está limitado por la estabilidad del electrolito [2].

Se han estudiado diferentes tipos de materiales de electrodo, entre los cuales se encuentran los carbones, los óxidos metálicos y los polímeros conductores. Los óxidos de metales de transición han ganado interés debido a que presentan mayores capacitancias específicas que los carbones, y una mayor ciclabilidad que los polímeros conductores [3]. Dado que los metales de transición pueden presentar más de un estado de oxidación, estos materiales son capaces de almacenar cargas mediante reacciones faradaicas reversibles o pseudo reversibles, que se producen a nivel superficial en la interfase electrodo-electrolito. Este fenómeno es conocido como pseudocapacitancia [2]. La aplicación de óxidos como MnO₂, Ni(OH)₂ y Fe₂O₃ se ha visto limitada por su baja conductividad, baja ciclabilidad y ventanas de potencial estrechas. Una estrategia posible es combinarlos con materiales carbonosos y/o polímeros conductores; otra es utilizar óxidos que mejoren intrínsecamente dichas propiedades [3].

Los óxidos mixtos con estructura de perovskita (ABO₃) poseen alta capacitancia específica, buena conductividad eléctrica y estabilidad química, dada la capacidad de intercalar aniones a partir de vacancias de oxígeno. Si en una perovskita simple se sustituye un catión B por un catión B', y estos tienen diferencias significativas en carga y/o tamaño, puede formarse una perovskita doble (A₂BB'O₆). Se han obtenido resultados prometedores a partir de la caracterización electroquímica de diferentes perovskitas dobles. Este grupo ha evaluado la serie La₂B(II)MnO₆ (B: Ni, Co, Cu) en medio alcalino como material de electrodo para supercapacitores [4], analizando la influencia del catión B en el comportamiento electroquímico. Por otro lado, Ma y colaboradores han estudiado la influencia de la sustitución parcial de La por Ca o Sr en la perovskita simple LaMnO₃[3].

En este trabajo se presenta la caracterización electroquímica de la serie $La_{2-x}Sr_xCuMnO_6$ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0) y su evaluación como materiales de electrodo para supercapacitores, analizando la influencia de la sustitución con Sr. Los óxidos fueron sintetizados por el método sol-gel con ácido cítrico, a partir de los nitratos de cada metal. Los mismos se mezclaron según las relaciones estequiométricas correspondientes en cada caso, con una relación molar ácido cítrico:metal de 1:1. Se agregaron 50 mL de agua y se evaporó a 75°C, con agitación magnética. El lodo obtenido se secó en baño de arena a 90°C, y luego se calcinó 2 horas a 800 ó 900°C en una mufla. Las



muestras fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (XRD). Para una sustitución x = 0.2, se observa una morfología altamente porosa según las imágenes SEM, y del análisis por EDS se obtuvo el porcentaje en masa de cada elemento, siendo C=49.79, La=25.84, Sr=0.9, Cu=5.08, Mn=4.71, O=13.45 y Al=0.23. Los resultados de FTIR y XRD permiten confirmar que todas las muestras tienen una estructura de perovskita doble, en la cualel Sr entra generando diferentes grados de distorsión, dependiendo de la proporción del dopante. La caracterización electroquímica se realizó en una celda de tres electrodos en medio alcalino, aplicando voltamperometría cíclica, medidas galvanostáticas de carga-descarga y espectroscopía de impedancia electroquímica. A partir de las curvas de carga-descarga se calcularon las capacitancias, potencias y energías específicas. Se obtuvo una capacitancia máxima de 288 F g^{-1} a 1.3 A g^{-1} , para una sustitución x = 0.2. El resto de las sustituciones produjo una disminución de las capacitancias con respecto a x = 0, lo cual indica que el dopaje con bajas proporciones de Sr mejora las propiedades electroquímicas del óxido La₂CuMnO₆. Por un lado, el dopaje produce una expansión de la red cristalina debido al mayor radio iónico del $Sr2^+$ con respecto al La³⁺; por el otro, la sustitución por cationes bivalentes genera vacancias de oxígeno que producen contracción y favorecen el transporte de cargas. Si la proporción de dopante supera el 20%, la expansión de la red podría contrarrestar la mejora en el transporte de carga. Los resultados obtenidos ubican a estos materiales como buenos candidatos para construir electrodos de supercapacitores.



Figura 1. a) Micrografía SEM de la perovskita sustituida con x = 0.2; *b) difractogramas, c) espectros IR y d) capacitancias específicas de las perovskitas sustituidas.*

2. REFERENCIAS

[1] Khalid, M. (2019). A review on the selected applications of battery-supercapacitor hybrid energy storage systems for microgrids. Energies, 12(23), 4559.

[2] Poonam, Sharma, K., Arora, A., & Tripathi, S. K. (2019). Review of supercapacitors: Materials and devices. Journal of Energy Storage, 21, 801-825.

[3] Ma, P. P., Lu, Q. L., Lei, N., Liu, Y. K., Yu, B., Dai, J. M., ... Jiang, G. H. (2020). Effect of A-site substitution by Ca or Sr on the structure and electrochemical performance of LaMnO3 perovskite. Electrochimica Acta, 332, 135489.

[4] Bavio, M. A., Tasca, J. E., Acosta, G. G., Ponce, M. F., Fuentes, R. O., & Visintin, A. (2020). Study of double perovskite La2B(II)MnO6 (B: Ni, Co, Cu) as electrode materials for energy storage. Journal of Solid State Electrochemistry, 24(3), 699–710.



C

María Rodríguez^(1, 2), Facundo Castro^(2,3), Jean-Louis Bobet⁽⁴⁾, Guillermina Urretavizcaya^(2,3)*

⁽¹⁾Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, R8402AGP San Carlos de Bariloche, Argentina.

⁽²⁾ Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Av. Bustillo 9500, R8402AGP San Carlos de Bariloche, Argentina.

⁽³⁾Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, R8402AGP San Carlos de Bariloche, Argentina.

⁽⁴⁾ Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), Université de Bordeaux, Avenue du Docteur Schweitzer 87, 33608 Pessac, France.

*Correo Electrónico (autor de contacto): urreta@cab.cnea.gov.ar

1. RESUMEN

El hidrógeno es una alternativa interesante para reemplazar el sistema energético actual basado en el uso de combustibles fósiles. Para ello es necesario producirlo, almacenarlo y poder aprovechar su energía de manera eficiente y segura. Actualmente, el 95% del hidrógeno que se usa se obtiene mediante reformado o pirólisis de hidrocarburos y solo el 5% es obtenido mediante electrólisis del agua. Además de estos procesos de producción existen métodos alternativos basados en energías renovables como la producción a partir de biomasa o la fotólisis, aunque por el momento la eficiencia de estos métodos es aún baja. Otra opción para producir hidrógeno es mediante la reacción de hidrólisis. Para el caso de un metal M de los grupos 1, 2 o 13 de la tabla periódica la reacción es:

 $M(s) + nH_2O(l) \rightarrow M(OH)_n(s) + n/2 H_2(g)$

donde n representa el estado de oxidación de M. En el caso en el que el metal elegido sea Mg esta reacción es particularmente interesante, ya que se produce una elevada cantidad de hidrógeno (8.2 % p/p sin tener en cuenta la masa de agua), la reacción ocurre espontáneamente en condiciones de temperatura y presión ambientes, el hidrógeno obtenido es puro, y el Mg(OH)₂ obtenido como producto es una sustancia inocua desde el punto de vista ambiental. Esta forma de producir hidrógeno es aún más conveniente si el Mg que se emplea se obtiene reciclando desechos industriales de aleaciones base Mg. Con esta opción se reduce el costo del hidrógeno producido y a la vez se elimina un residuo peligroso. Sin embargo, hay algunas dificultades asociadas a este método de producción de hidrógeno. La principal es la formación de una capa de Mg(OH)₂ en la superficie del material que lo pasiva y detiene la reacción. Para resolver este inconveniente se han explorado varias alternativas, como la molienda mecánica del material, el uso de soluciones ácidas, el uso de soluciones salinas, y la incorporación de aditivos [1-3]. propuesta proporciona información útil para obtener núcleos de sándwich 3D con baja densidad y su comportamiento mecánico.

En este trabajo presentamos los resultados de una combinación de estas estrategias para producir hidrógeno partiendo de virutas de descarte industriales de aleaciones base magnesio. Como materiales de partida empleamos materiales provenientes de la fabricación de ánodos de sacrificio y del maquinado de cajas de velocidad. Las virutas fueron acondicionadas mediante un proceso de limpieza previa y de molienda mecánica posterior en un molino planetario bajo



atmósfera de aire. Durante este proceso se utilizaron diferentes aditivos con el objetivo de reducir el tamaño del material y de maximizar la cantidad de hidrógeno generado y la cinética de la reacción. En esta presentación discutiremos las características generales de los materiales obtenidos y sus propiedades de generación de hidrógeno mediante la reacción de hidrólisis. En particular se analizará el efecto en la producción de hidrógeno del tiempo de molienda, del tamaño del material obtenido, del uso de agentes de control de proceso durante la molienda (grafito) y de la incorporación de sustancias que aceleran la reacción mediante la formación de pares galvánicos (Fe). Los principales resultados obtenidos son: 1) que la reactividad del material aumenta con el tiempo de molienda y con la disminución del tamaño del material (ambos efectos están relacionados, ya que la reacción está controlada por un proceso de contracción geométrica), 2) que sin el uso de aditivos ni agentes de control de proceso se obtienen rendimientos en la producción de hidrógeno entre el 70% y el 90% luego de 30 minutos de reacción [4], 3) que el agregado de grafito durante las últimas etapas de la molienda permite reducir significativamente el tamaño del material procesado, 4) que la incorporación de 1.5 % p/p de Fe acelera notablemente la reacción, y 5) que con estas modificaciones se mantienen los rendimientos logrados sin aditivos, pero se reduce el tiempo de reacción a menos de 5 minutos, para los dos tipos de virutas estudiados.

2. REFERENCIAS

1. Xu, S., Liu, J., Metal-based direct hydrogen generation as unconventional high density energy. Energy, 2019. 13: p. 27-53.

3. Xie, X., Ni, C., Wang, B., Zhang, Y., Zhao, X., Liu, L., Wang, B., Du, W. Recent advances in hydrogen generation process via hydrolysis of Mg-based materials: A short review. J. Alloys Compd. 2020. 816: 152634.

4. Rodriguez, M., Niro, F., Urretavizcaya, G., Bobet, J.-L., Castro, F. Hydrogen production from hydrolysis of magnesium wastes reprocessed by milling under air. Int. J. Hydrogen Energy 2022. p. 5074-5084.

^{2.} Marrero-Alfonso, E.Y., Beaird, A.M., Davis, T.A., Matthews, M.A. Hydrogen generation from chemical hydrides. Ind. Eng. Chem. Res., 2009. 48: p. 3703-3712.



DESORCIÓN Y ABSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN HIDRURO DE MAGNESIO MODIFICADO CON ADITIVOS BASE NIOBIO

Facundo Castro ⁽¹⁾, Guillermina Urretavizcaya⁽²⁾*

⁽¹⁾ Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Av. Bustillo 9500, R8402AGP San Carlos de Bariloche, Argentina. ⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500, R8402AGP San Carlos de Bariloche, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): urreta@cab.cnea.gov.ar

1. RESUMEN

El uso del hidrógeno es una de las alternativas más promisorias para modificar el sistema energético actual, basado en derivados de hidrocarburos, debido a que el agua es el único subproducto producido cuando el hidrógeno se quema en un motor de combustión o en una celda de combustible para generar energía. Uno de los aspectos relevantes a considerar a la hora de implementar la tecnología del hidrógeno es el almacenamiento y transporte. En este marco, uno de los métodos para almacenar hidrógeno que resulta interesante es el uso de hidruros sólidos. Su interés radica en que estos compuestos pueden contener más hidrógeno por unidad de volumen que el que se logra con el hidrógeno licuado o en forma gaseosa en tanques de alta presión. Entre los distintos hidruros que se comportan como almacenadores de hidrógeno el hidruro de magnesio (MgH₂) es particularmente interesante debido a que es barato y tiene baja densidad. Su elevada capacidad volumétrica (109 g H/L) y gravimétrica (7.6 %p/p) hace que el sistema Mg/MgH₂ sea una alternativa viable para requerimientos de aplicaciones móviles (on-board) [1]. Sin embargo, entre las desventajas que restringen su uso a gran escala se encuentra su lenta cinética de absorción y desorción de hidrógeno a temperaturas por debajo de los 300 °C. Este problema se ha intentado resolver por dos vías: modificando la microestructura empleando molienda mecánica; y proveyendo mecanismos alternativos para la absorción y desorción de hidrógeno por medio del dopado con catalizadores. En particular, los aditivos basados en niobio han mostrado muy buenos resultados, con notables mejoras en la cinética [2].

En un trabajo previo mostramos que el agregado de etóxido de Nb, un compuesto que es líquido a temperatura ambiente, a MgH₂ previamente molido produce una importante mejora en la cinética, dado que debido a su carácter líquido es posible lograr una dispersión homogénea y nanométrica del Nb en el material. Sumado a eso, se logra un muy buen comportamiento con pequeñas cantidades de aditivo, lo que conduce a una limitada pérdida en la capacidad de almacenamiento [3]. Dado que el aditivo así incorporado se localiza principalmente en la superficie de las partículas, buscamos luego explorar la combinación de esta acción sobre la superficie con dos estrategias diferentes: 1) la modificación de la microestructura del material molido por agregado de un agente de control de proceso de molienda, y 2) el efecto del agregado de un catalizador durante la molienda, que se incorpore en el bulk del material. Para ello preparamos los materiales moliendo MgH₂ con grafito o Nb₂O₅, y luego incorporamos distintas cantidades de etóxido de Nb sobre la superficie de los materiales molidos. La caracterización de los mismos la realizamos por difracción de rayos X (XRD), calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TG), espectroscopía de masas (MS), microscopías electrónicas de barrido y transmisión (SEM y TEM), análisis elemental por espectroscopía de dispersión en

energía (EDS) y espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS). El estudio de la cinética de absorción y desorción de hidrógeno la llevamos a cabo en un equipo volumétrico tipo Sieverts.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

El agregado de etóxido de Nb en la superficie del MgH₂ molido produce una disminución en su temperatura de descomposición de aproximadamente 90 °C. Las diferentes cantidades de aditivo estudiadas, entre 0.1 % y 1.0 % molar muestran coincidencia en la temperatura de los picos de descomposición (~ 270 °C), lo cual sugiere que por encima de cierta cantidad de aditivo hay una saturación del efecto catalítico. En cuanto al comportamiento del material en la cinética de absorción y desorción de hidrógeno bajo condiciones isotérmicas, el mejor comportamiento teniendo en cuenta la cinética, capacidad y cantidad de aditivo se alcanza con el material que contiene 0.25 % molar de etóxido de Nb. En este caso se absorben y liberan 5.3 % p/p y 5.1 p/p en solo 3 minutos a 300 °C, y 5.2 % p/p y 3.7 % p/p son absorbidos y desorbidos en 10 minutos a 250 °C, respectivamente. Las propiedades de los materiales con todas las composiciones estudiadas permanecen sin cambio luego de 10 ciclos de absorción y desorción a 300 °C.

Estos resultados se comparan con los obtenidos para los materiales modificados microestructuralmente por molienda con grafito, y para los materiales con Nb_2O_5 como aditivo en el bulk y etóxido de Nb en la superficie.

2. REFERENCIAS

1. Yartys, V.A., Lototsky, M.V., Akiba, E., Albert, R., Antonov, V.E., Ares, J.R. et al. Magnesium based materials for hydrogen based energy 2019. 44 p. 7809-7859.

2. Barkhordarian, G., Klassen T., Bormann R., Effect of Nb2O5 content on hydrogen reaction kinetics of Mg. J Alloys Compd, 2004. 364: p. 242-246.

3. Ojeda, X.A, Castro, F., Pighin, S.A., Troiani, H.E., Moreno, M.S., Urretavizcaya, G, Hydrogen absorption and desorption properties of Mg/MgH2 with nanometric dispersion of small amounts of Nb(V) ethoxide. Int J Hydrogen Energy 2021. 46 p. 4126-4136.

CARACTERIZACION ENERGETICA DE ELECTROLIZADORES

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Juan Ramón Collet-Lacoste⁽¹⁾, Dennis Valdez Tordoya⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Comisión Nacional de Energía Atómica. U.A.M. Div. Corrosión. Av. Gral. Paz 1499, Prov. de Buenos Aires, San Martín B1650KNA, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): dvtvaldez@gmail.com

1. RESUMEN

La obtención de hidrógeno más ecológica es a través de la electrólisis de agua aplicando una fuente de energía externa de origen renovable. La electrólisis de agua es una tecnología fiable, con muchos años de experiencia acumulada en la industria con numerosos proveedores de equipos y componentes [1]. Como tecnología de obtención de hidrógeno, permite obtenerlo de gran pureza y es una fuente de producción de hidrógeno verde. Dentro de sus restricciones actuales se encuentra el punto económico, donde por ejemplo el costo para la obtención de hidrógeno de baja temperatura está determinado por el de la electricidad que se utilice. Y en todo caso, es importante recordar que el coste final del hidrógeno en un lugar determinado estará condicionado por los gastos de transporte y almacenamiento, así como los beneficios de los intermediarios.

Los mecanismos y procesos que tienen lugar en reactores electroquímicos (e.g., electrolizadores, celdas de combustible, etc.) son similares, y están regidos por los mismos fundamentos teóricos entre los que, básicamente, es preciso analizar: la termodinámica del proceso, la cinética de las reacciones que ocurren en los electrodos y el análisis de los fenómenos de transporte de materia. La reacción química principal en el electrolizador es la descomposición del agua,

En este sentido el trabajo eléctrico mínimo necesario para provocar la electrólisis del agua, coincide con la variación de energía libre de Gibbs. A presión y temperatura constantes el trabajo eléctrico W_{elec} no disipativo está relacionado con la tensión de la celda a través de la expresión: DG=W_{elect.}=NFDE_{rev.} (2)

donde DE_{rev} es el potencial eléctrico entre los bornes de la celda, n es el número de electrones intercambiados y F es la constante de Faraday. El potencial reversible es igual a: $\textbf{DE}_{_{rev}} = \textbf{D}G/nF$ (3)

Teniendo en cuenta esto, la variación de la entalpía DH de la reacción (1), que es el calor producido en la reacción para producir un mol de hidrogeno a temperatura y presión constantes, se puede relacionar con la tensión definiendo el potencial termo neutro como:

 $DE_{Tn} = DH/nF$

(4)En condiciones estándar (25°C and 1atm), $DE_{rev}=1.229$ V y $DE_{Tn}=1.482$ E V. La diferencia de tensión entre el potencial termo neutro y el potencial reversible representa la tensión necesaria para generar el aporte entrópico al sistema y mantener la temperatura constante.

La energía total que se necesita para la electrólisis del agua a temperatura constante, aumenta levemente con la temperatura, mientrs que la energía eléctrica requerida disminuye.

En la Fig. 1 se muestra un gráfico del potencial termo neutro y el reversible en función de la temperatura. Se marcan tres zonas diferentes susceptibles de presentarse durante la electrolisis del agua.



Figure 1. Variación en función de la temperatura de los diferentes potenciales eléctricos que se suceden en el sistema del electrolizador.

Si se aplica un voltaje inferior al potencial reversible (zona I), la electrólisis del agua es imposible, siendo la corriente nula. Cuando se aplica a presión y temperatura constante un potencial comprendido entre el potencial reversible y termo neutro (zona II), se produce la reacción pero es necesario un aporte constante de calor del exterior para mantener la temperatura constante. Este aporte es cada vez menor a medida que uno se acerca al potencial termo neutro. Al potencial termo neutro el calor producido por la parte entrópica de la reacción de descomposición del agua es suficiente para mantener la temperatura constante. La zona III, para una dada presión y temperatura, se alcanza cuando se aplica un potencial superior al DE_{tm}. Por encima del potencial termo neutro toda la potencia agregada e igual a (DE-DE_{tm}) se perderá como flujo de calor a través de diferentes tipos de disipaciones, que será evacuado por el sistema de refrigeración del electrolizador [2].

Es este el objetivo principal de este trabajo, analizar los procesos irreversibles que ocurren dentro del electrolizador con el fin de caracterizar las distintas disipaciones, a través de los principios de la termodinámica de los proceso irreversibles, cuantificarlos y realizar el aprendizaje en esta tecnología para la construcción de equipos más eficientes desde el punto de vista energético. Por ejemplo, en este trabajo se demuestra como se pueden medir separadamente la disipación eléctrica de la hidrodinámica, siendo esta última un parámetro empírico fundamental para el diseño estructural comparativo para este tipo de dispositivos, cuya caracterización teórica hidrodinámica suele ser imposible.

2. REFERENCIAS

[1] J. Divisek, J. Mergel, H. Schmitz, Improvements of water electrolysis in alkaline media at intermediate temperatures, Int. J. Hydrogen Energy. 7 (1982) 695–701. doi:10.1016/0360-3199(82)90017-9.

[2] R. LEROY, Industrial water electrolysis: Present and future, Int. J. Hydrogen Energy. 8 (1983) 401–417. doi:10.1016/0360-3199(83)90162-3.



Luis Pizarro1, C. Carrasco¹, Adriana C. Mera^{2,3}, C.A. Rodríguez^{2,3}, Juan C. Durán Álvarez⁴, M. Bizarro⁵

⁽¹⁾Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Concepción, Víctor Lamas 1290, Concepción, Chile.

⁽²⁾ Instituto de Investigación Multidisciplinario para la Ciencia y la Tecnología, Universidad de La Serena, Av. Juan Cisternas 1015, La Serena, Chile.

⁽³⁾ Departamento de Química, Universidad de La Serena, Chile.

(4) Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.

⁽⁵⁾ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.

luisalberto.pcas@gmail.com

1. RESUMEN

El semiconductor BiOCl ha atraído la atención de los investigadores debido a sus interesantes propiedades como fotocatalizador eficiente bajo radiación de luz UV. Este material ha demostrado su potencial para competir con el TiO₂. El amplio band gap indirecto (cercano a los 3,5 eV), baja tasa de recombinación, alta movilidad electrónica y la no toxicidad [1], hacen del BiOCl un candidato potencial para ser utilizado como capa semiconductora en las Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante (DSSC, por sus siglas en inglés). En este trabajo se obtuvo polvo de BiOCl por el método de coprecipitación, utilizando como reactivos precursores Bi(NO₃)₃ x 5H₂O y KCl con ácido acético diluido al 10% v/v(sn) y agua desionizada como solventes [2]. A partir del polvo conseguido, se elaboró una pasta añadiendo PVP, α-terpineol y etanol, con la que se sintetizaron películas de BiOCl mediante tape casting. Se estudió el efecto de la temperatura de sinterización (400, 500 y 600 °C) sobre las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas. Además, se realizaron estudios sobre la absorción de colorantes de las películas obtenidas a través de espectrofotometría UV-VIS. A partir de micrografías SEM, se observaron películas homogéneas y porosas con partículas similares a las hojuelas. Tomando en cuenta la caracterización estructural mediante la difracción de rayos X, se observó la tendencia de cambio de fase tetragonal para el BiOCl a una fase monoclínica de Bi₂₄O₃₁Cl₁₀ al aumentar la temperatura de sinterización.

Con base en las mediciones de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) se verificó que todas las películas presentaban un valor de band gap cercano a 3 eV. Por último, se comprobó la carga de colorante en las diferentes películas para diferentes tiempos de inmersión, con el fin fundamental de definir el tiempo óptimo de inmersión de las películas en el colorante a utilizar. Se determino que a 400 °C se obtienen las condiciones óptimas de obtención de fotoánodos de BiOCl para ser aplicados en DSSC.



O N

(

MAR DEL PLATA

DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Figura 1: Patrón de difracción de películas de BiOCl sinterizadas: (a) 400°C, (b) 500°C y © 600°C.

2. REFERENCIAS

[1] J. Xiong, G. Cheng, G. Li, F. Qin, R. Chen, Well-crystallized square-like 2D BiOCI nanoplates: Mannitol-assisted hydrothermal synthesis and improved visible-light-driven photocatalytic performance. RSC Advances, 1(8), 2011, 1542–1553.
[2] J.M. Montoya-Zamora, A. Martínez-de la Cruz, & E. L. Cuéllar, Synthesis of BiOI photocatalyst by microwave method using EDTA as retarder of the reaction. Research on Chemical Intermediates, 43(4) 2017, 2545–2563



Mauro Difeo⁽¹⁾*, Florencia Gibbs⁽¹⁾, Leandro Ramajo⁽¹⁾, Miriam Castro⁽¹⁾, Fernando Rubio-Marcos⁽²⁾

⁽¹⁾Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.
⁽²⁾ Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Kelsen 5, 28049 Madrid, España.

*Correo Electrónico (autor de contacto): maurodifeo@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los condensadores para almacenamiento de energía son dispositivos electrónicos que tienen la capacidad de almacenar energía en un campo eléctrico. Ellos desempeñan un papel clave en aplicaciones que necesitan entregar grandes cantidades de energía en muy poco tiempo como, por ejemplo, en el torque de arranque y factor de potencia en motores eléctricos, filtros en circuitos electrónicos, etc.

La creciente demanda en la miniaturización de la electrónica de potencia aumentó el interés por materiales dieléctricos con alta densidad de almacenamiento de energía. La polarización remanente (P_r), la polarización de saturación (P_s), el campo eléctrico de ruptura (E_B) y la permitividad dieléctrica (e_r) son factores muy importantes a la hora de evaluar la eficiencia de almacenamiento de energía (h) de materiales ferroeléctricos. Por lo tanto, bajos valores de P_r y e_r junto a valores de P_s y E_B altos, constituyen la combinación óptima para mejorar el rendimiento del almacenamiento de energía. En los últimos años, se han desarrollado materiales piezoeléctricos basados en circonato-titanato de plomo (PZT) para el almacenamiento de energía [1]. Sin embargo, debido a los efectos nocivos del plomo en la salud y el medio ambiente, desde 2003 la legislación de la Unión Europea (UE) ha comenzado a restringir su utilización.

Estas limitaciones impulsaron el desarrollo de cerámicos piezoeléctricos libre de plomo [2,3]. En consecuencia, se ha dedicado mucha atención al estudio del titanato de bismuto y sodio $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (BNT) que presenta un alto valor de temperatura de Curie, TC ~ 320 °C [4]. No obstante, su coeficiente piezoeléctrico moderado y la dificultad para lograr una polarización completa debido a su alto campo coercitivo (EC ~ 73 kV/cm), junto con su polarización remanente relativamente grande, Pr ~ 38 μ C/cm², a temperatura ambiente, dificultan su posible aprovechamiento para aplicaciones de almacenamiento de la energía [4-6]. Para resolver este problema, se han estudiado una serie de soluciones sólidas basadas en BNT como, por ejemplo, (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ (BNT-BT), (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-(BaTiO₃)-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ (BNT-BT-BKT), Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃-K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ (BNT-BT-KNN). En el caso del sistema BNT-BT, que se estudia en el presente trabajo, Na⁺ y Bi³⁺ fueron parcialmente sustituidos por Ba²⁺ en el sitio A de la perovskita BNT. De este modo, se establece la coexistencia de las estructuras romboédrica (BNT) y tetragonal (BT) permitiendo una transición de fase morfotrópica. Si bien mediante esta solución sólida se logran reducir los valores del campo coercitivo y la polarización remanente, estos cambios no resultan suficientes para aplicaciones en acumulación de energía [7].

Para contrarrestar este inconveniente y considerando que las propiedades piezoeléctricas de las soluciones sólidas pueden ser modificadas con la incorporación de aditivos específicos, diversos investigadores han propuesto incorporar Nb_2O_5 al sistema BNT para mejorar la capacidad de



acumulación de energía [8-10].

En el presente trabajo, se incorporaron diferentes cantidades de Nb₂O₅ (x = 0,0; 0,5; 1,0 y 2,0 % mol) a la composición 0,94(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃–0,06BaTiO₃ correspondiente al límite de fase polimórfica. Las muestras fueron sintetizadas mediante el método de estado sólido y sinterizadas a 1150°C. Se realizó la caracterización estructural de las piezas sinterizadas, mediante Difracción de Rayos y espectroscopía Raman. Se evaluaron las propiedades microestructurales mediante microscopía electrónica de barrido y las propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas. A través de este estudio se determinó un aumento en la eficiencia de acumulación de energía con el incremento en el contenido de Nb (ver, Figura 1). Esta variación se relaciona con cambios estructurales y microestructurales en las muestras sinterizadas.



Figura 1. Eficiencia de acumulación de energía en función del contenido de Nb₂O₅.

2. REFERENCIAS

1. Jaffe, B., Cook Jr., W.R., Jaffe, H., Piezoelectric ceramics, Academic Press: London, New York, 1971.

2. Sung, Y., Kim, J., Cho, J., Song, T., Kim, M., T. Park, Roles of lattice distortion in (1-x)(Bi0.5Na0.5)TiO3-xBaTiO3(1-x)(Bi0.5Na0.5)TiO3-xBaTiO3 ceramics. Applied Physics Letters, 2010. 96: p. 202901.

3. Petnoi, N., Bomlai, P., Jiansirisomboon, S., Watcharapasorn, A., Effects of Nb-doping on the micro-structure and dielectric properties of (Bi0.5Na0.5)TiO3 ceramics. Ceramics International, 2013. 39(S1): p. S113-S117.

4. Prado, A., Ramajo, L., Camargo J., del Campo, A., Öchsner, P., Rubio-Marcos, F., Castro, M., Stabilization of the morphotropic phase boundary in (1 - x)Bi0.5Na0.5TiO3-xBaTiO3 ceramics through two alternative synthesis pathways, J. Mater. Sci.: Mater. Electron, 2019. 30: p. 18405–18412.

5. Smolenskii, G. A., Isupov, V. A., Agranovskaya, A. I., N. Krainik N., New Ferroelectrics of Complex Composition IV. Sov. Phys. Solid State, 1961. 2: p. 2651-2654.

6. Suchanicz, J., Roleder, K., Kania, A., Hańaderek, J., Electrostrictive strain and pyroeffect in the region of phase coexistence in Na0.5Bi0.5TiO3. Ferroelectrics, 1988.77(1): p. 107-110.

7. Zhao, M-L., Wang, C-L., Wang, J-F., Chen, H-C., Zhong, W-L., Enhanced piezoelectric properties of (Bi0.5Na0.5)1-xBaxTiO3 lead-free ceramics by sol-gel method. Acta Phys. Sin., 2004. 53(7): p: 2357.

8. Luoa, H., Kea, H., Zhanga, H., Zhanga, L., Lia, F., Caoa, L., Jiaa, D., Zhoua, Y., Enhanced ferroelectric and energy-storage properties of Nb-doped 0.94Na0.5Bi0.5TiO3-0.06BaTiO3 ceramics prepared by a multi-ionic sol-gel method. Condensed Matter, 2019. 567(7): p. 17-24.

9. Sun, X., Liu, Z., Qian, H., Liu, Y., Lyu, Y., Enhanced strains of Nb-doped BNKT-4ST piezoelectric ceramics via phase boundary and domain design. Ceramics International, 2021.47(17): p. 24207–24217.

10. Obilor, U., Pascual-Gonzalez, C., Murakami, S., Reaney, Ian M., Feteira, A., Study of the temperature dependence of the giant electric field-induced strain in Nb-doped BNT-BT-BKT piezoceramics. Materials Research Bulletin, 2017. 17(4): p. 31376.



Matias Valdés⁽¹⁾*, Ali Abbas⁽²⁾, Jake Bowers⁽²⁾, John Walls⁽²⁾, Marcela Vázquez⁽¹⁾

⁽¹⁾Materials Science and Technology Research Institute (INTEMA), University of Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾ Centre for Renewable Energy Systems Technology (CREST), Wolfson School of Mechanical, Electrical and Manufacturing Engineering, Loughborough University, Loughborough, Leicestershire, LE11 3TU, UK.

*mvaldes@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Para aprovechar el verdadero potencial de bajo costo de las celdas solares de película delgada de Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), es necesario apuntar a procesos de deposición que no empleen vacío y que operen a temperaturas entre bajas e intermedias [1, 2]. En base a esto, se presentan resultados de películas delgadas de CZTS depositadas mediante las técnicas de electrodeposición y rocío pirolítico (spray pyrolysis) en combinación con un pos-tratamiento térmico de sulfurizado. Para estudiar la composición química e identificar la formación de fases secundarias se emplearon técnicas avanzadas de microscopia electrónica (FIB-SEM/EDS) y espectroscopia Raman, respectivamente. Las películas obtenidas por electrodeposición revelan una morfología compacta y mayor crecimiento de grano luego del sulfurizado. La composición química global se aproxima a la composición estequiométrica del material. Sin embargo, no es homogénea a lo largo del espesor de película, observándose segregación de zinc y formación de ZnS localizado en superficie y en la interfase con el sustrato, algo frecuentemente observado para este material [3]. El análisis Raman (Figura 1) señala al CZTS como fase principal ya que el láser empleado no permite identificar ZnS sobre la superficie. Por su parte, la síntesis de CZTS por rocío pirolítico resulta en películas de composición estequiométrica, con perfiles de Cu, Zn, Sn y S distribuidos homogéneamente a lo largo del espesor de película. Sin embargo, el análisis de la sección transversal por FIB-SEM muestra la formación de películas porosas compuestas por granos pequeños. El análisis Raman nuevamente identifica al CZTS como fase principal y no muestra la presencia de fases secundarias (Figura 1).

Se continúa trabajando en analizar el efecto de estas diferencias al incorporar estas películas junturas p-n para obtener prototipos de celdas solares basados en kesteritas de CZTS.



Figura 1. Caracterización por microscopía electrónica FIB-SEM y espectroscopía Raman de películas de CZTS electrodepositadas (ED) sobre Mo y depositadas por spray (SP) sobre vidrio conductor (FTO).

2. REFERENCIAS

1. Li W, Chen J, Yan C and Hao X 2015 The effect of ZnS segregation on Zn-rich CZTS thin film solar cells Journal of Alloys and Compounds 632 178-84

2. Todorov T, Hillhouse H W, Aazou S, Sekkat Z, Vigil-Galán O, Deshmukh S D, Agrawal R, Bourdais S, Valdés M, Arnou P, Mitzi D B and Dale P J 2020 Solution-based synthesis of kesterite thin film semiconductors JPhys Energy 2.

3. Li W, Chen J, Yan C and Hao X 2015 The effect of ZnS segregation on Zn-rich CZTS thin film solar cells Journal of Alloys and Compounds 632 178-84.



REACCIÓN DE FORMACION DE KESTERITAS: ANALISIS CINÉTICO Y DE FASES

Alejandro Hernandez-Martinez⁽¹⁾, Edgardo Saucedo⁽²⁾, Matías Valdés⁽³⁾*

⁽¹⁾ Catalonia Institute for Energy Research (IREC), 08930 Sant Adrià de Besòs (Barcelona), Spain.
 ⁽²⁾ Electronic Engineering Department, Polytechnic University of Catalonia (UPC), Campus Besòs, Av. d'Eduard Maristany, 16, 08930 Barcelona, Spain.

⁽³⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): mvaldes@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

A la vista de las nuevas tecnologías fotovoltaicas (FV) que están formadas por materiales abundantes en la corteza terrestre y no tóxicos, los compuestos cuaternarios de kesterita $(Cu_2ZnSnS_4-CZTS \circ Cu_2ZnSnSe_4-CZTSe \circ su correspondiente solución sólida Cu_2ZnSn(S,Se)_4-CZTSSe), se consideran entre los candidatos más promisorios [1, 2]. Esta familia de materiales ha sido ampliamente estudiada en los últimos años, mostrando un coeficiente de absorción de luz muy alto de más de 10⁴ cm⁻¹, una conductividad intrínseca tipo p, y una banda prohibida directa que varía de 1.0 a 1.5 eV dependiendo de la relación S/Se en la película [1, 3, 4], lo que los hace ideales para aplicaciones fotovoltaicas. La kesterita, al igual que otras tecnologías de calcogenuros de capa fina, comparte un alto grado de flexibilidad con la selección de metodologías para la síntesis de absorbentes de calidad FV.$

Las metodologías de deposición física en fase vapor han ganado mucho interés para la síntesis de kesteritas donde se incluyen los procesos secuenciales basados en la pulverización catódica (sputtering) de capas metálicas apiladas seguida de un tratamiento térmico en atmósfera reactiva de calcógeno (Se o S).

En este escenario, es de vital importancia estudiar y comprender los posibles mecanismos de formación de la kesterita a través de estas técnicas para su posterior avance. En este trabajo, hemos implementado experimentos innovadores para demostrar la fuerte interrelación entre la disponibilidad de calcógeno (concentración de selenio o azufre) en el reactor de recocido, y la cinética de reacción de la kesterita. Se presenta el primer análisis cinético del proceso de selenización realizando procesos de tratamiento térmico en rampa lenta (conventional thermal process, CTP) y rampa rápida (rapid termal processing, RTP). Como muestra la Figura 1, en el intervalo bajo-medio de disponibilidad de calcógeno, la kesterita se forma siguiendo una reacción cinética de pseudo-orden cero que evoluciona hacia una de primer orden a tiempos de recocido más largos, y que está principalmente controlada por la reacción química de fases binarias metal-selenio. Al aumentar la disponibilidad del calcógeno, la cinética se identifica como de primer orden, que evoluciona hacia una reacción más simple entre el compuesto ternario Cu₂SnSe₃ y ZnSe (Figura 1). De todos modos, si bien esta parece ser la ruta principal, los resultados muestran que, aunque en un grado marginal, la ruta que involucra sólo compuestos binarios siempre está compitiendo con estos últimos. El análisis de fase se extiende al caso de kesteritas de puro azufre (Cu₂ZnSnS₄), mostrando las similitudes y diferencias de ambos procesos de calcogenización. Este trabajo amplía la comprensión de las reacciones de formación y abre perspectivas interesantes para mejorar la síntesis de compuestos cuaternarios de kesterita.



Figura 1. Cinética de la reacción de formación de kesterita de puro selenio (CZTSe). Si la disponibilidad de calcógeno (Se2) es baja durante el tratamiento térmico la kesterita se forma a través de la reacción de compuestos binarios. En el régimen medio-alto de disponibilidades de Se2, la reacción entre el ternario Cu₂SnSe₃ y el binario ZnSe controla la cinética de formación del CZTSe.

2. REFERENCIAS

1. S. Giraldo, Z. Jehl, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review, Adv. Mater. 31 (2019) 1806692.

3. M. He, C. Yan, J. Li, M.P. Suryawanshi, J. Kim, M.A. Green, X. Hao, Kesterite Solar Cells: Insights into Current Strategies and Challenges, Adv. Sci. 8 (2021) 2004313.

4. K.S. Gour, V. Karade, P. Babar, J. Park, D.M. Lee, V.N. Singh, J.H. Kim, Potential Role of Kesterites in Development of Earth-Abundant Elements-Based Next Generation Technology, Solar RRL 5 (2021) 2000815.

^{2.} A. Zakutayev, J.D. Major, X. Hao, A. Walsh, J. Tang, T.K. Todorov, L.H. Wong, E. Saucedo, Emerging inorganic solar cell efficiency tables (version 2), J. Phys. Energy 3 (2021) 032003.



C

Marisol Maril⁽¹⁾, Bastián Ramírez⁽¹⁾, Christopher Salvo⁽²⁾, Claudia Carrasco⁽³⁾*

⁽¹⁾ Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 270, Concepción, Chile. ⁽²⁾ Departamento de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad del Bío-Bío, Av. Collao 1202 Concepción,

Chile.

⁽³⁾ Solar Energy Research Center, SERC, Av. Tupper 2007, 4th floor, Santiago, Chile.

*Correo Electrónico (autor de contacto): ccarrascoc@udec.cl

1. RESUMEN

Por su condición de excelente vector energético, el hidrógeno ha ido tomando un lugar relevante en los últimos años, lo que ha ido de la mano de su producción a través de la electrólisis de agua [1]. Pese a las ventajas medioambientales de este proceso, la crisis global de agua limitaría el empleo masivo de agua pura para la producción de hidrógeno. Tomando en cuenta esta restricción, varios investigadores han considerado como alternativa la electrólisis directa de agua de mar para la producción de hidrógeno [2]. Sin embargo, su uso tiene asociados nuevos desafíos, siendo el principal la selectividad en la reacción anódica, donde se produce simultáneamente la oxidación del agua (REO) y del ion cloruro (REC). Aun cuando termodinámicamente la REO es más favorable que la REC, la rápida cinética de esta rección dificulta que la REO ocurra selectivamente [3]. En este sentido, se hace necesario desarrollar nuevos materiales que, por una parte, favorezcan la REO y limiten la REC, es decir, que sean selectivos, y por otra, que disminuyan el sobrepotencial requerido para la REO, a la vez que aumenten su cinética.

En trabajos anteriores se ha demostrado que ánodos en base a Fe, Ni y Mn logran alta selectividad de la REO [2, 4]. Por otra parte, la adición de Co y Sn en ánodos usados en electrólisis de agua pura, ha mejorado sus propiedades electrocatalíticas [5, 6]. En particular, nuestro equipo de trabajo ha desarrollado, mediante pulvimetalurgia, electrodos con composición 60Fe-30Mn-10Ni y 60Fe-10Mn-30Ni, que alcanzaron una selectividad de la REO de un 100%. Considerando lo anterior, en este trabajo se obtuvieron electrodos de Fe-Mn-Ni dopados con Co y Sn, buscando aumentar las propiedades electrocatalíticas y mantener la selectividad al ser utilizados como ánodos en la electrólisis de agua de mar. Se estudió la influencia de la adición de Co y de Sn en las propiedades de los electrodos, para luego analizar si existía un efecto sinérgico al agregar ambos elementos.

Las propiedades morfológicas y microestructurales de las muestras se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X (DRX). Las propiedades electrocatalíticas fueron analizadas con curvas de polarización y pendientes de Tafel. Finalmente, la selectividad de los electrodos fue cuantificada utilizando espectrometría UV-VIS. Los resultados mostraron la presencia de segundas fases y de porosidad uniformemente distribuida por toda la superficie. Las fases detectadas mediante DRX fueron Fe (γ), MnO y MnNi₂Sn. El menor sobrepotencial alcanzado fue de 383mV y la menor pendiente de Tafel registrada fue de 40 mV/dec (Figure 1 a y b). Todas las muestras alcanzaron un 100% de selectividad de la REO. Al comparar estos resultados con los obtenidos en otras investigaciones se vislumbra un gran potencial, ya que electroquímicamente se alcanzaron valores similares a otros reportados. Sin embargo, en dichas investigaciones se utilizan técnicas costosas y



complejas para obtener ánodos recubiertos con materiales electrocatalizadores, a diferencia de este trabajo, en que se obtiene un ánodo macizo, de bajo costo y con una técnica escalable.



Figura 1. Comportamiento electroquímico de los electrodos obtenidos. a) curvas de polarización, b) Pendientes de Tafel

2. REFERENCIAS

1. Dawood, F., Anda, M., Shafiullah, G.M., Hydrogen production for energy: An overview. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. 45(7): p. 3847-3869.

2. Tong, W., Forster, M., Dionigi, F., Dresp, S., Erami, R. S., Strasser, P., Cowan, A. J., Farràs, P., Electrolysis of low-grade and saline surface water. Nature Energy, 2020. 5(5): p. 367-377.

3. Dingenen, F., Verbruggen, S., Tapping hydrogen fuel from the ocean: A review on photocatalytic, photoelectrochemical and electrolytic splitting of seawater. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021. 142: p. 110866.

4. Liu, G., Xu, Y., Yang, T., Jiang, Lu., Recent advances in electrocatalysts for seawater splitting. Nano Materials Science 2020. 5. Shifa, T. A., Yusupov, K., Solomon, G., Gradone, A., Mazzaro, R., Cattaruzza, E., Vomiero, A., In situ-generated oxide in Sn-doped nickel phosphide enables ultrafast oxygen evolution. ACS Catalysis, 2021. 11(8): p. 4520-4529.

6. Liu, T., Aisiri, A. M. and Sun, X., Electrodeposited Co-doped NiSe 2 nanoparticles film: a good electrocatalyst for efficient water splitting. Nanoscale, 2016. 8(7): p. 3911-3915.


ADICIÓN DE FIBRA DE CARBONO EN PLACA NEGATIVA DE BATERÍA DE PLOMO-ÁCIDO: EFECTO ELECTROQUÍMICO

Mariana Silva⁽¹⁾ *, Andrés Cuña⁽²⁾, Jossano Saldanha Marcuzzo⁽³⁾, Marcio Vacca⁽¹⁾

⁽¹⁾Departamento de metales, Instituto de Ensayo de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Uruguay ⁽²⁾Área Fisicoquímica, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay ⁽³⁾JMHP Consultoria en Materiales Ltda, Brasil

*msilva@fing.edu.uy

1. RESUMEN

En los últimos años, diferentes trabajos científicos han reportado que el agregado de materiales de carbono a la placa negativa de la batería plomo ácido (BPA), puede tener diferentes efectos beneficiosos en la performance del dispositivo [1-2]. La gran diversidad de los materiales de carbono, con diferentes características fisicoquímicas y electroquímicas, determina un amplio universo de posibles tipos de materiales carbonosos para este tipo de aplicaciones, cuyas características particulares pueden determinar diferentes efectos en el comportamiento fisicoquímico y electroquímico de la placa negativa y de la batería como un todo. En este trabajo, se estudió el efecto del agregado de una fibra de carbono activada (FC) en el comportamiento electroquímico de la placa negativa de una BPA. La FC se preparó a partir de fibras textiles de poliacrilonitrilo, mediante el tratamiento térmico de carbonización y activación detallado por Marcuzzo y col. [3]. Se prepararon placas negativas de BPA utilizando el método convencional en la preparación de este tipo de placas, con y sin la adición de FC. De esta forma, se obtuvieron placas negativas sin adición de fibra (Pb) y con adición de 0,1% en peso de fibra (Pb+FC).

Las características microestructurales de las muestras fueron analizadas mediante estudio metalográfico utilizando un microscopio MSHOT MD30. Para evaluar el desempeño electroquímico de los materiales preparados se utilizó una celda de tres electrodos con una solución de ácido sulfúrico 5 mol L⁻¹ como electrolito. El electrodo de trabajo consistió en una fracción de la placa (material activo + rejilla). Como electrodo de referencia y auxiliar se utilizó un electrodo de Hg/Hg₂SO₄ (Sat.) y alambre de platino, respectivamente. Los materiales fueron analizados por voltametría cíclica (VC) en el rango de -0.5 a -1.25 V vs. Hg/Hg₂SO₄ a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y utilizando un potenciostato/galvanostato/ZRA (Interfaz 1010E de Gamry Instruments).

En la Figura 1 se muestran las micrografías obtenidas para las muestras Pb (1a) y Pb+FC (1b). En la Figura 1a se observa una fibra del tipo de las agregadas como expansores (fibras acrílicas de menor tamaño), mientras que en la Figura 1b se puede observar una de las fibras acrílicas, y una de las fibras de mayor tamaño correspondiente a la FC estudiada.

Los voltamogramas obtenidos para ambos materiales se muestran en la Figura 1c. Comparando el área bajo el pico en el barrido anódico (descarga) y la corriente máxima del pico, parámetros directamente relacionados con la capacidad de acumulación de carga del material, se puede observar que la muestra de Pb +FC presentó mayor área y densidad de corriente en el pico, indicando que este material tiene mayor capacidad de carga y eficiencia de almacenamiento de energía [4]. De esta forma, se puede concluir que la adición de 0,1% FCA en la placa negativa de las BPA mejora el rendimiento electroquímico de la placa, aumentando la capacidad de carga de la misma.





Figura 1. Microscopía de las muestras Pb (a) y Pb+FC (b); c) Voltamogramas obtenidos a 10 mV s⁻¹

2. REFERENCIAS

1. Mosley, P; Rand, D; Davidson, A; Monahoy, B. Understanding the functions of carbon in the negative active-mass of the lead-acid battery: A review of progress. Journal of Energy Storage 19, 272–290, 2018.

2. Jiang, Y; Zhu, H; Yu, C; Cao, X; Cheng, L; Li, R; Yang. S; Dai, C. Effects of Carbon Additives on the HRPSoC Performance of Lead Carbon Batteries and Their Low Temperature Performance. Journal of Electrochem. Sci., 12, 10882–10893. 2017.

3. Marcuzzo, J; Otani, C; Polidoro, H; Otani, S. Influence of thermal treatment on porosity formation on carbon fiber from textile PAN, Mater. Res. 16, 137-144, 2013.

4. Wang, H; Liu, Z; Liang, Q; Zhong, H; Han, C; Zhang, S; Chen, Z. A facile method for preparation of doped-N carbon material based on sisal and application for lead-carbon battery. J. of Cleaner Production, 197, 332-338, 2018.



Yesica Di Iorio^(1,2) *, Matías Valdés⁽³⁾, Mariana Berruet⁽³⁾, Marcela Vázquez⁽³⁾, Matías E. Aguirre^(1,2)

⁽¹⁾Departamento de Química y Bioquímica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), Funes 3350, (7600) Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾ IFIMAR (CONICET-UNMDP), Funes 3350, (7600) Mar del Plata, Argentina.

⁽³⁾Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): ydiiorio@mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Las películas de kesterita (Cu₂ZnSnS₄, (CZTS)) son promisorias como capas absorbentes de la radiación solar tanto en dispositivos fotovoltaicos como en fotocatálisis debido a la abundancia natural de sus precursores. Sin embargo, las eficiencias de conversión foto-eléctrica en celdas solares son muy inferiores en relación a la tradicional calcopirita. Las principales causas radican en deficiencias en la captación de luz y recolección de portadores de carga [1]. Un enfoque eficaz para mejorar la absorción y aumentar la recolección es emplear una estructura interconectada o porosa de la unión n-p para maximizar la superficie de interacción y el camino óptico interno; lo que resultaría en incrementos de la eficiencia. Los armazones metalorgánicos (MOFs) son materiales híbridos porosos formados por redes ordenadas jerárquicamente con propiedades modulables que se han utilizado ampliamente en catálisis, almacenamiento, separación de gases, drug delivery, etc [2]. En particular, el MIL-125-NH₂ (un armazón basado en titanio y ácido 2aminotereftálico) es un semiconductor tipo n de fácil obtención que da como resultado un estado de separación de cargas al ser excitado con luz visible [3], mientras que su orden estructural lo posiciona como un material adecuado para actuar como capa transportadora de cargas. Tales características podrían ser muy beneficiosas en el diseño de celdas solares y sensores fotoelectroquímicos [3, 4].

Esta presentación se basa en el diseño, caracterización y evaluación de la respuesta fotoeléctrica de celdas solares de estado sólido explotando por primera vez la interacción de nanopartículas de CZTS con MIL-125-NH₂.

El armazón metalorgánico MIL-125-NH₂ se obtuvo a través de una síntesis solvotermal que consiste en el tratamiento térmico a 150 °C durante 16 horas de la mezcla de reacción conteniendo los precursores (isopropóxido de titanio y ácido amino tereftálico) en dimetilformamida: metanol en proporción volumétrica de 9:1. Para la síntesis de nanopartículas de CZTS se disolvieron las sales de los cationes precursores (CuCl₂, ZnCl₂ y SnCl₂) en oleilamina a 240°C en un balón de 3 bocas, e inyectando rápidamente el precursor azufrado bajo atmosfera de N₂. Luego de 30 minutos de reacción, la suspensión se trató con una mezcla de tolueno: etanol y se separó el sólido por centrifugación.

La morfología, estructura cristalina y composición química se analizaron complementando técnicas de SEM/EDS, DRX y espectrometría Raman, respectivamente. Las partículas del MOF presentaron morfología de discos de 620 nm en su sección de mayor longitud mientras que el CZTS presentó un tamaño medio de cristalita de 8 nm.

Los prototipos se prepararon empleando vidrio conductor como sustrato (FTO), recubierto con una capa delgada de TiO₂ (<100 nm),realizando la deposición consecutiva de los materiales a



través de la técnica de spin coating, suspendiendo cada uno de los materiales en diferentes solventes en proporciones optimizadas con objeto de lograr la adherencia y espesor adecuado. Para las medidas de fotocorriente el circuito se cerró con pasta de grafito. Los materiales presentaron buenas aptitudes para la construcción de dispositivos del tipo superestrato.

Sobre el prototipo FTO/TiO₂/ MOF /CZTS/grafito se realizaron ensayos de respuesta tensióncorriente en oscuridad y bajo iluminación con un simulador solar. La energía de gap (Eg) y el tipo de conducción se evaluó a través de espectros UV-Vis y técnicas electroquímicas como fotocorriente/fotopotencial. Los materiales presentaron un gap óptico de 2,7 eV y 1,47 eV para MIL-125-NH₂ y CZTS, respectivamente; en concordancia con lo reportado en literatura [5]. Se discutirá el efecto del solvente de deposición y el espesor de las capas sobre las propiedades fotovoltaicas de los dispositivos.

2. REFERENCIAS

1. Khalate, S. A., Kate, R. S., Deokate, R. J. A review on energy economics and the recent research and development in energy and the Cu2ZnSnS4 (CZTS) solar cells: A focus towards efficiency. Solar Energy, (2018). 169,616-633. doi:10.1016/j.solener.2018.05.036

2. a) Stock, N., Biswas, S. Chem. Rev. 112 (2011) 933–969. b) Hendon, C. H., Tiana, D., Fontecave, M., Sanchez, C., D'arras, L., Sassoye, C., Rozes, L., Mellot-Draznieks, C., Walsh, A. J. Am. Chem. Soc., (2013) 135, 10942–10945. b) Aguirre, M. E., Marino, I., Bozzano, P. B., Feldhoff, A., Grela, M. A. Inorg. Chem. Commun. (2019) 105, 225–229. c) Jiang, H.-L., Xu, Q., Chem. Commun. (2011) 47, 3351–3370. d) Chen, B., Xiang, S., Qian, G., Acc. Chem. Res. (2010) 43, 1115–1124. e) Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P. K., Maurin, G., Couvreur, P., Férey, G., Morris, R.E., Serre, C. Chem. Rev. (2012) 112, 1232–1268. f) Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K.A., Nguyen, S.T., Hupp, J.T. Chem. Soc. Rev. (2009) 38, 1450–1459. g) Zhang, T., Lin, W. Chem. Soc. Rev. (2014) 43, 5982–5993.

3. Yan, T., Wu, T-, Wei, S., Wang, H., Sun, M., Yan, L., Wei, Q., Ju, H. Biosens. Bioelectron. (2020) 148, 111739.

4. Gómez Andrade, V. A., Herrera Martínez, W. O., Redondo, F., Correa Guerrero, N. B., Roncaroli, F., Pérez, M. D. Appl. Mater. Today (2021) 22, 100915.

5 a) Nasalevich, M. A., Becker, R., Ramos-Fernandez, E. V., Castellanos, S., Veber, S. L., Fedin, M. V., Kapteijn, F., Reek, J. N. H., van der Vlugt, J. I., Gascon, J. Energy Environ. Sci. (2015) 8, 364–375. b) Imla Mary, C., Ananthakumar, S., Senthilkumar, M., Moorthy Babu, S. Materials Today: Proceedings (2017) 4, 12484–12490.



C

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

(

Camila Buono⁽¹⁾ *, Daniel A. Mirabella⁽¹⁾, P. Mariela Desimone⁽²⁾ y Celso M. Aldao⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas en Electrónica (ICYTE), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Cristóbal Colón 10850, B7606BWV Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: cbuono@mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El desarrollo de dispositivos sensores siempre ha estado motivado por aplicaciones domésticas e industriales, tales como el control de contaminantes ambientales y emisiones peligrosas [1,2]. Los sensores de gases basados en semiconductores policristalinos, como por ejemplo los semiconductores de óxidos metálicos (MOS) son muy sensibles frente a numerosos de gases, y por lo tanto se utilizan en muchas aplicaciones, en particular en la detección y monitoreo de gases tóxicos [3–5]. Este tipo de sensores funciona debido al cambio de conductividad del material después de la exposición al gas, lo que depende directamente de las barreras tipo Schottky presentes en el los intergranos [6]. Se sabe que los estados de los electrones en los intergranos son responsables de la formación de estas barreras y sólo un pequeño número de especies adsorbidas en los límites de grano pueden afectar significativamente las barreras de potencial y, por lo tanto, la conductividad de la película.

Se considera regularmente que los MOS policristalinos, como el óxido de estaño, tienen una alta densidad de defectos puntuales nativos, vacancias de oxígeno, que constituyen la principal fuente de dopaje [7,8]. Por otro lado, la mayoría de los investigadores aceptan que el oxígeno se quimisorbe y atrapa electrones del bulk, creando una capa de carga espacial, y así una barrera intergranular formada por dos barreras Schottky back-to-back [9]. Por lo tanto, la conductividad eléctrica del material de detección depende de la cantidad de oxígeno adsorbido.

Regularmente, en cuanto a las interfaces metal-semiconductor, se asume que la barrera de potencial tiene la misma altura y forma en todo la interfaz, dado que se considera una distribución de carga continua y uniforme en la región de agotamiento. Sin embargo, ésta no es una imagen correcta ya que la barrera de potencial surge del potencial de Coulomb debido a todas las cargas presentes, que son de carácter puntual, y por lo tanto las fluctuaciones son inevitables [10,11].

En este trabajo, nos enfocamos en estudiar las fluctuaciones espaciales en la altura de las barreras Schottky que se forman en las superficies intergranulares de varios semiconductores compuestos policristalinos, tales como el óxido de estaño. Para ello, presentamos un modelo numérico que permite caracterizar la distribución de tales fluctuaciones, calculamos su influencia en la conductividad entre granos y luego en la respuesta tipo ley de potencia de la conductancia con la presión de oxígeno, (G a $p^{-\gamma}$). Esta ley se observa experimentalmente para películas de óxido metálico y se utiliza comúnmente para la caracterización de este tipo de sensores, ya que el parámetro γ determina la sensibilidad del sensor de gas.

Encontramos que las fluctuaciones, para los dopajes habituales, puede afectar ligeramente la respuesta de la ley de potencia para los sensores de gas, curiosamente, las fluctuaciones en las barreras Schottky sólo afectan el parámetro γ para aceptores doblemente cargados, pero no para aquellos de carga simple.



2. REFERENCIAS

1. M.J. Madou, R. Morrison, Chemical Sensing with Solid State Devices, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.

2. N. Yamazoe, Toward innovations of gas sensor technology, Sensors Actuators B Chem. 108 (2005)

3. J.W. Gardner, P.N. Bartlett, A brief history of electronic noses, Sensors Actuators B Chem. 18 (1994) 211-220.

4. Yanli Kang, Feng Yu, Zhang Lu, Wenhao Wang, Long Chen, Yingchun Li, Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors, Solid State Ionics 360 (2021) 115544.

5. N. Barsan, U. Weimar, Conduction model of metal oxide gas sensors, J. Electroceram. 7 (2001) 143–167.

6. C.M. Aldao, Surface and interface electronic properties of tin oxide, in: Marcelo Orlandi (Ed.), Tin Oxide Materials: Synthesis, Properties and Applications, Metal Oxide Series, Elsevier, 2020, pp. 101–132.

7. J. Maier, W. Gopel, Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline tin(IV) oxide, J. Solid State Chem. 72 (1988) 293–302.

8. D. Degler, U. Weimar, N. Barsan, Current understanding of the fundamental mechanisms of doped and loaded semiconducting metal-oxide-based gas sensing materials, ACS Sens. 4 (2019) 2228–2249.

9. J.M. Walker, S.A. Akbar, P.A. Morris, Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nanoheterostructures: a review, Sensors Actuators B Chem. 286 (2019) 624–640.

10. A.J. Uriz, C. Buono, C.M. Aldao, Effects of intergranular barrier fluctuations on the electrical conductivity of olycrystalline semiconductors, Solid State Ionics 326 (2018) 200–204.

11. C. Buono, A.J. Uriz, C.M. Aldao, Effects of intergranular capacitance and resistance dispersion on polycrystalline semiconductor impedance, Solid State Ionics 343 (2019) 115076.



SÍNTESIS Y RESPUESTA SENSORA DE ALÚMINA MESOPOROSA DOPADA CON Sn

Carla di Luca⁽¹⁾* y Federico Schipani⁽¹⁾*

Div. Catalizadores y Superficies, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, Mar del Plata (B7606WV), Argentina.

*Correos Electrónicos: cardiluca@fi.mdp.edu.ar y fschipani@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El monitoreo de la concentración de gases es un requerimiento permanente en numerosos procesos industriales y actividades cotidianas. Los sensores de gases típicamente se emplean en la detección de sustancias tóxicas o gases explosivos, monitoreo medioambiental, calidad de aire, entre otras tantas aplicaciones [1]. Independientemente del principio de medición de los sensores (i.e. capacitivos, resistivos u ópticos), la mayoría de los sensores gaseosos se basan en la interacción de las moléculas de gas con la superficie de un material sólido; por lo tanto, los materiales porosos con elevada área superficial accesible para la interacción con dichas moléculas son especialmente interesantes como sensores de gases, puesto que ofrecen una mayor sensibilidad. En este sentido, los materiales mesoporosos con propiedades nanoestructurales definidas ofrecen numerosas ventajas en relación a los conformados con métodos convencionales, entre ellas se destacan sensores con tiempos de respuesta y recuperación más rápidos [2].

En este contexto, este trabajo tiene por objeto crear un sensor resistivo de Sn incorporado en alúmina mesoporosa (Sn-MA) que provea un comportamiento eléctrico superior en relación a los sensores de SnO₂ conformados con métodos convencionales. Para esto, se sintetizó Sn-MA mediante la técnica sol-gel de Autoensamblaje Inducido por Evaporación del Solvente (AIES) siguiendo el protocolo reportado por Cai y col. [3]. En forma subsiguiente, la muestra de Sn-MA se depositó sobre un sustrato de alúmina con electrodos de Pt, mediante la técnica de screen printing para su exposición a distintos gases. Los resultados de caracterización mostraron que luego del tratamiento térmico a 400 °C, todos los residuos de síntesis fueron eliminados (ATG). Asimismo, no se formaron fases cristalinas de óxidos metálicos de Sn v Al, por lo que las paredes del óxido mixto resultaron amorfas (DRX). Las micrografías de MET mostraron que la estructura del material no llegó a ordenarse durante la síntesis AIES. Sin embargo, las mediciones de Fisisorción de N₂ confirmaron la mesoporosidad del material [4] (Fig. 1-a), que exhibió un área superficial específica de 225 m²/g, un volumen de poros de 0,26 cm³/g y una distribución de tamaño de poro centrada en torno a 5,8 nm (Fig. 1-b). Por otro lado, se midió la respuesta eléctrica del sensor frente a diferentes concentraciones de CO, CO₂ y H₂, siempre en una atmosfera de aire sintético y con un flujo total de 0,2 L/min (Fig. 1-c). En estos experimentos se observó que, bajo atmósfera controlada, fue posible diferenciar CO de CO₂, lo que resulta una característica altamente deseable en el monitoreo de toxicidad de corrientes gaseosas. Asimismo, el material mesoporoso desordenado exhibió excelentes tiempos de respuesta (t50%) y recuperación de aprox. 5 s y 20 s, respectivamente.

A la fecha, nos encontramos explorando el ajuste de las condiciones de síntesis para obtener una



mesoestructura ordenada y evaluar la influencia del ordenamiento en la respuesta sensora del material para mejorar la detección de mezclas de CO/CO_2 .



Figura 1. Resultados de caracterización de Sn-MA. Fisisorción de N_2 : (a) Isoterma de adsorción-desorción y (b) Distribución de tamaño de poros. (c) Respuesta relativa a diferentes concentraciones de CO, $CO_2 y H_2$.

2. REFERENCIAS

1. G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, and R. P. Gupta, Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors - A Comprehensive Review, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., vol. 29, no. 3, 111–188, (2004).

2. Wagner, T., Haffer, S., Weinberger, C., Klaus, D. & Tiemann, M. Mesoporous materials as gas sensors. Chem Soc Rev 42, 4036–4053 (2013).

3. Cai, W., Yu, J., Anand, C., Vinu, A. & Jaroniec, M. Facile Synthesis of Ordered Mesoporous Alumina and Alumina-Supported Metal Oxides with Tailored Adsorption and Framework Properties. Chem. Mater. 23, 1147–1157 (2011).

4. Thommes, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 87, 1051–1069 (2015).



INFLUENCIA DE LA IRRADIACIÓN ELECTRÓNICA SOBRE LA ESTRUCTURA DE DEFECTOS EN α-Ag₂WO₄

Carlos Macchi⁽¹⁾*, Miguel Ponce⁽²⁾, Alberto Somoza⁽¹⁾, Juan Andrés⁽³⁾, Elson Longo⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT) y Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, 7000, Tandil, Argentina

⁽²⁾ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

⁽³⁾ Department of Physical and Analytical Chemistry, University Jaume I (UJI) Castelló, 12071, Spain

(4) CDMF and LIEC, Department of Chemistry, Federal University of São Carlos (UFSCar), Sao Carlos, 13565 905, Brazil

*Correo Electrónico (autor de contacto): cmacchi@ifimat.exa.unicen.edu.ar

1. RESUMEN

La presencia de defectos a escala atómica; i.e., tipo-vacancias puede afectar, o incluso determinar, muchas de las propiedades macroscópicas de sólidos cristalinos aún en el caso que su dimensión sea sólo del orden del nanómetro o su concentración de partes por millón o menor. Por ejemplo, en semiconductores los defectos a escala atómica son eléctricamente activos y, en consecuencia, influyen sobre las propiedades eléctricas y ópticas del material. Es por ello que el poder determinar la naturaleza y concentración de los defectos constituye un tema candente dentro del campo de la Ciencia de Materiales. En tal sentido, la técnica nuclear Espectroscopía Temporal de Aniquilación de Positrones (PALS) posee características específicas que las distintivas dado que las diferencian de otras técnicas que se usan para la detección y caracterización de defectos tipo-vacancia. Específicamente, PALS posee una alta sensibilidad a la presencia de este tipo de defectos puntuales defectos en un rango de concentraciones muy difícil de alcanzar con otras técnicas experimentales y, a la vez, posee un alto grado de selectividad lo cual permite caracterizar los defectos y determinar su concentración.

En los últimos tiempos se observa un interés creciente sobre el semiconductor tungstato de plata (Ag_2WO_4) dado que su fase α , la cual se presenta en la Figura 1, posee propiedades únicas para una amplia gama de aplicaciones tales como remediación ambiental, fotocatálisis, propiedades antibacterianas, etc.

En la literatura se ha reportado que la irradiación de Ag_2WO_4 ha mostrado ser un método fascinante para modificar sus propiedades físicas. En este trabajo, se presenta un estudio acerca de la variación de la estructura de defectos tipo-vacancia presentes en el sistema α - Ag_2WO_4 sometido a irradiación con electrones.

Específicamente, se estudiaron muestras de α -Ag₂WO₄ sintetizadas con agua y, posteriormente, sometidas a distintos tiempos de irradiación con un haz de electrones. Para este estudio se usó la técnica PALS; dada la complejidad en la interpretación de los resultados experimentales se recurrió al uso de cálculos a primeros principios los cuales permiten obtener parámetros representativos del proceso de aniquilación del par positrón-electrón y que son directamente correlacionables con los parámetros medidos en el laboratorio; en ese marco fue posible obtener información acerca de la naturaleza geométrica y electrónica de los defectos puntuales generados por las distintas irradiaciones. Además, se obtuvo información complementaria sobre los cambios estructurales que se produjeron en el material por la irradiación; a tal fin, se usaron las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia Raman, fotoluminiscencia y microscopía



electrónica de barrido.

La información obtenida permitió revelar la estructura de defectos presente en las muestras irradiadas y no irradiadas y, como resultado relevante, se encontró que todas las muestras contenían defectos relacionados con vacancias de Ag y, además, que la concentración de los mismos aumenta con el tiempo de irradiación.



Figura 1. Estructura ortorrómbica de la fase a del tungstato de plata. Los átomos de W están representados en rojo, los de Ag en azul y los de oxígeno en gris oscuro



PREPARACIÓN Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE ELECTROLITOS CERÁMICOS DE CIRCONIA ESTABILIZADA CON ESCANDIA (ScSZ) CODOPADA CON SAMARIA

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Vanesa C. Contini⁽¹⁾, Gustavo Suarez⁽²⁾, Melina A. Carrizo⁽³⁾, Ana L. Larralde^(3,4), Carlos A. López⁽⁵⁾ y Diego G. Lamas⁽³⁾*

⁽¹⁾ Universidad Nacional de La Rioja (UNLaR), Luis de la Fuente s/n, La Rioja Capital, Argentina.

⁽²⁾ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), CIC-CONICET, Camino Centenario y 506, M.B. Gonnet, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Instituto de Tecnologías Emergentes y Ciencias Aplicadas (ITECA), UNSAM-CONICET, Escuela de Ciencia y Tecnología, Laboratorio de Cristalografía Aplicada. Av. 25 de mayo y Francia, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

⁽⁴⁾ Departamento de Almacenamiento de la Energía, Subgerencia Operativa de Energía y Movilidad, Gerencia Operativa de Desarrollo Tecnológico e Innovación, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. Gral. Paz 5445, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

⁽⁵⁾Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), ÚNSL-CONICET, Facultad de Química Bioquímica y Farmacia, Ejercito de los Andes 950, San Luis Capital, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): dlamas@unsam.edu.ar

1. RESUMEN

Los cerámicos de circonia (ZrO_2) dopados con escandia (Sc_2O_3) con contenidos entre 9 y 11 %molar tienen excelentes propiedades de transporte iónico a alta temperatura cuando presentan el polimorfo de estructura cúbica tipo fluorita típico de los sistemas basados en circonia de interés para electrolito de celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) y electrolizadores de óxido sólido (SOECs) [1]. Sin embargo, la fase cúbica no es estable en todo el rango de temperaturas, ya que por debajo de 550°C transforma una fase romboédrica conocida como fase b, de muy pobres propiedades eléctricas. Además, el cambio de volumen que se produce al transformar de fase en calentamiento o enfriamiento produce la degradación del material.

Para estabilizar la fase cúbica de interés, la estrategia habitual es introducir un óxido adicional (codopante), siendo CeO_2 o Y_2O_3 los más utilizados. Otra opción, que también fue explorada por nuestro grupo de investigación, es reducir el tamaño de grano [2].

En este trabajo se evaluaron cerámicos de ZrO_2 -10 %molar $Sc_2O_3^{-1}$ %molar Sm_2O_3 , ya que en la literatura hay muy escasos estudios sobre el efecto de la incorporación de samaria (Sm_2O_3) como codopante. También se prepararon materiales sin dicho codopante, a efectos de comparación. Los materiales se prepararon a partir de los óxidos simples mediante reacción de estado sólido con activación mecanoquímica, ya que los efectos mecánicos de la molienda, como la reducción del tamaño de partícula, la activación de la superficie y la mezcla de los óxidos, dan como resultado materiales muy activos con alta energía superficial y una disminución de la temperatura de reacción. Se estudiaron distintos tiempos de molienda, entre 0 y 60 minutos, y distintas temperaturas de sinterizado, entre 1100 °C y 1500 °C. Los cerámicos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X de polvos (XPD), microscopía electrónica de barrido (SEM), medidas de densidad, dureza Vickers y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

El análisis por XPD demostró que es posible lograr la completa retención del polimorfo cúbico deseado para altos tiempos de molienda, de por lo menos 30 minutos, y temperaturas de sinterizado de 1300°C o superiores. Por otra parte, se verificó que se trata de cerámicos de alta densidad y dureza, si bien para el mayor tiempo de molienda (60 minutos) se observó una reducción en ambas propiedades. Por ello, se considera que una molienda de 30 minutos es la más adecuada.

El estudio por EIS se realizó en un rango de temperatura de 200 a 800°C, lo que permitió estudiar no sólo la conductividad iónica total sino también las contribuciones de volumen y de borde de grano. Los resultados indicaron que, gracias a la incorporación de samaria, se puede retener completamente la fase cúbica en todo el rango de temperatura sin una caída importante de la conductividad iónica, como ocurre en el caso de no introducir codopantes que estabilicen la fase cúbica. Esto se puede comprobar en la Figura 1, que muestra los gráficos de Arrhenius obtenidos para los cerámicos de ZrO_2 -10 %molar Sc_2O_3 -1 %molar Sm_2O_3 (SmScSZ) sinterizados a distintas temperaturas, comparados con los correspondientes a ZrO_2 -10 %molar Sc_2O_3 (ScSZ), con un tiempo de molienda fue de 30 minutos en todos los casos. Se observa en estos últimos un quiebre en las curvas debido a la transición de fases cúbica \leftrightarrow romboédrica, lo cual no ocurre al introducir samaria como codopante. A alta temperatura, sin embargo, la introducción del codopante causa una leve reducción de la conductividad iónica. Dentro de los cerámicos de SmScSZ, los sinterizados a 1400°C presentaron una performance levente superior. Además, estos materiales presentaron una excelente conductividad iónica por borde de grano (intergranular).

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



*Figura 1. Gráficos de Arrhenius obtenidos para los cerámicos de ZrO*₂-10 %*molar Sc*₂O₃-1 %*molar Sm*₂O₃ (*SmScSZ*) *sinterizados a distintas temperaturas, comparados con los correspondientes a ZrO*₂-10 %*molar Sc*₂O₃ (*ScSZ, sin copodante*). *El tiempo de molienda fue de 30 minutos en todos los casos.*

2. REFERENCIAS

1. Badwal, S.P.S.; Ciacchi, F.T.; Milosevic, D. Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation. Solid State Ionics 2000. 136-137: p. 91–99.

2. Abdala, P.M., Materiales nanoestructurados y de grano fino de ZrO2-Sc2O3 para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia, Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales, Instituto Sábato, Universidad Nacional de Gral. San Martín (2010).



Jorge Caram^(1,3), Maximiliano Senno⁽²⁾, Luisa Cencha^(4,5), Silvia Tinte^(2,3), Raúl Urteaga^(2,3), Roberto D. Arce^(2,3)*

⁽¹⁾ Centro de Investigación de Métodos Computacionales, CIMEC-CONICET-Universidad Nacional del Litoral, Colectora Ruta Nac. No 168 Km. 0, S3000 Santa Fe, Argentina

⁽²⁾Instituto de Física del Litoral, CONICET-Universidad Nacional del Litoral, Güemes 3450, S3000 Santa Fe, Argentina

⁽³⁾ Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000 Santa Fe, Argentina.

⁽⁴⁾ Group of Polymers and Polymerization Reactors, INTEC, CONICET-Universidad Nacional del Litoral, S3000 Santa Fe,

Argentina.

⁽⁵⁾ Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Universidad Nacional del Litoral, S3000 Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): roberto.arce@ifis.santafe-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

Las perovskitas organo-inorgánicas han sido intensamente estudiadas debido a su potencial aplicación en celdas solares para la conversión de energía con costos bajos y gran eficiencia. Dentro de estas perovskitas la MAPbI₃ es la más difundida y está formada por una estructura de octaedros cuyo átomo central es el Pb, y átomos de I en los vértices del octaedro. Por otro lado un radical de metilamina (MA) se localiza en el centro de un cubo, cuyos vértices son ocupados por los octaedros.

A pesar de la mejora en la calidad de las películas órgano-inorgánicas de perovskita [1], la gran dispersión que se obtiene en un mismo lote de dispositivos basados en perovskitas híbridas sigue siendo un obstáculo para obtener resultados altamente reproducibles. Por esa razón, en la actualidad son imprescindibles nuevas estrategias para probar los resultados obtenidos de la síntesis de manera rápida y sencilla. Aquí presentamos un procedimiento simple y eficiente para caracterizar las propiedades ópticas y morfológicas en base a las mediciones simultáneas de reflectancia y transmitancia bajo incidencia normal sobre una película MAPbI₃.

Nuestro montaje experimental consiste en dos espectrómetros de fibra óptica (Ocean Optics), que permiten la medición simultánea de R y T en la misma área de la muestra. Se utilizó una lámpara halógena de tungsteno como fuente de luz. La luz es dirigida hacia la muestra utilizando una sonda de reflexión de fibra óptica R400-7-SR y la luz reflejada se dirige a uno de los espectrómetros. Una segunda fibra óptica al otro lado de la muestra es usada para colectar la luz transmitida y dirigirla hacia el otro espectrómetro.

Las muestras utilizadas en este estudio se depositaron por via húmeda, en un solo paso, a partir de una solución de ioduro de metilamina y ioduro de Pb. El proceso fue asistido con la ayuda de un antisolvente para lograr una mejor homogeneidad de la superficie de las muestras.

El método desarrollado se basa en la parametrización propuesta por Forohui-Bloomer para el índice de refracción y el coeficiente de extinción [2]. Nuestros resultados demuestran que un tratamiento adecuado de la rugosidad se vuelve crucial cuando se utilizan métodos de vía húmeda para la preparación de la película.

Algunos autores de referencia en la determinación de propiedades ópticas de películas de perovskitas híbridas [3-5] proponen modelar la capa rugosa con un modelo de medio efectivo muy simplificado. En este trabajo presentamos modelos más complejos que sirven para describir adecuadamente la morfología superficial de una película típica de MAPbI₃. La Figura 1 muestra las medidas de reflectancia y transmitancia de una película de MAPbI₃ depositada desde una



MAR DEL PLATA

solución sobre un sustrato de vidrio, con los ajustes provenientes del modelo sin tener en cuenta la rugosidad y teniendo en cuenta dos tipos de rugosidad diferentes separadamente y combinados. Los resultados finales se contrastan y validan con microscopía electrónica y de fuerza atómica, así como con cálculos de primeros principios, con los que se discuten las posibles contribuciones a la dispersión óptica en la estructura.



Figura 1. Mediciones de transmitancia (a) y reflectancia (b) de una película de MAPbI3 de 275 nm de espesor depositada sobre un sustrato de vidrio. Se muestran los diferentes ajustes: modelo de Forohui-Bloomer (FB) sin rugosidad, modelo FB con modelos "Degradado Continuo" (DC) y "Espesores Múltiples" (EM), y FB considerando simultáneamente ambos modelos.

2. REFERENCIAS

1. Kim J Y, Lee J W, Jung H S, Shin H and Park N G 2020 High-Efficiency Perovskite Solar Cells vol 120 (American Chemical Society)

2. Forouhi A R and Bloomer I 1986 Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics Phys Rev B 34 7018–26

3. Löper P, Stuckelberger M, Niesen B, Werner J, Filipič M, Moon S J, Yum J H, Topič M, De Wolf S and Ballif C 2015 Complex refractive index spectra of CH3NH3PbI3 perovskite thin films determined by spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry J Phys Chem Lett 6 66–71.

4. Löper P, Stuckelberger M, Niesen B, Werner J, Filipič M, Moon S J, Yum J H, Topič M, De Wolf S and Ballif C 2015 Complex refractive index spectra of CH3NH3PbI3 perovskite thin films determined by spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry J Phys Chem Lett 6 66–71

5. Leguy A M A, Azarhoosh P, Alonso M I, Campoy-Quiles M, Weber O J, Yao J, Bryant D, Weller M T, Nelson J, Walsh A, Van Schilfgaarde M and Barnes P R F 2016 Experimental and theoretical optical properties of methylammonium lead halide perovskites Nanoscale 86317–27



Mariana Berruet ^(1,2)*, José Carlos Pérez Martínez⁽³⁾, Cedric Gonzales⁽²⁾, Antonio Guerrero⁽²⁾, Juan Bisquert⁽²⁾,

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, B7606BWV Mar del Plata, Argentina

⁽²⁾ Institute of Advanced Materials (INAM), Universitat Jaume I, 12006 Castelló, Spain.

⁽³⁾ Electronic Technology Area, Universidad Rey Juan Carlos, 28933 Móstoles, Spain

* mberruet@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El fenómeno de conmutación resistiva consiste en el cambio súbito de la resistencia eléctrica de un sistema material como consecuencia de la aplicación de una tensión o corriente eléctrica. Lo que lo diferencia de la ruptura de una película de óxidos a altas tensiones es que el primero no daña al sistema material y usualmente el cambio entre los estados de baja y alta resistencia es reversible. Este fenómeno físico miniaturizable y manifiesto en memristores está siendo objeto de una intensa investigación por la ubicación conjunta de memoria y computación en un mismo dispositivo. Esto lo convierte en una alternativa más eficiente para aplicación de un sistema práctico en computación neuromórfica (inteligencia artificial) por emulación de redes neuronales biológicas.

Los materiales orgánicos ionotrónicos (conducción mixta iónica y electrónica) han ganado un interés significativo por su capacidad para sintonizar sus características o variables de estado en comparación y analogía con la manipulación de defectos atómicos en materiales inorgánicos. En 2014 se publicó el primer trabajo con un memristor de perovskita de haluro (PH) [1], y desde ese entonces se vienen estudiando semiconductores de PH con diferentes formulaciones y configuraciones por ser ionotrónicos, por la conmutación en la concentración de portadores mayoritarios y por el decaimiento lento de la fotocorriente [2]. El abordaje que prevalece en los artículos publicados hasta la fecha es la búsqueda de mejoras en las propiedades de los materiales y del dispositivo final y aunque en la mayoría se propone un mecanismo de funcionamiento de los tres mecanismos más aceptados, se evidencian deficiencias en los fundamentos y contrastes según algunos autores u otros [3].

Para ganar comprensión de los mecanismos físico-químicos que gobiernan los procesos internos de los memristores basados en perovskitas de haluro de plomo MAPbI₃, se realizó un estudio sistemático con diferentes contactos metálicos. La configuración de los dispositivos fue FTO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/metal/Au con los metales Pt, Au, Cu o Ag (Figura 1a).

La respuesta del memristor en una curva J-V es la de un resistor variable, cuyo valor de resistencia depende de la cantidad de corriente que haya circulado a través de él, es decir, de su historia previa. Esto lleva a efectos no lineales e histéresis (Figura 1b). En este trabajo se mostrará un modelo eléctrico dinámico que permite obtener información física sobre el acoplamiento de propiedades iónicas y electrónicas.



Figura 1. a) Representación de la configuración del dispositivo. b) Respuesta J-V cíclica del memristor con Au a 0.1 V/s. Las flechas indican el sentido del barrido y su correspondencia en corriente.

2. REFERENCIAS

1. Z. Xiao, Y. Yuan, Y. Shao, Q. Wang, Q. Dong, C. Bi, P. Sharma, A. Gruverman, J. Huang, Nat. Mater. 2015, 14, 193.

2. X. Xiao, J. Hu, S. Tang, K. Yan, B. Gao, H. Chen, D. Zou, Adv. Mater. Technol. 2020, 5, 1900914.

3. R. A. John, N. Yantara, S. E. Ng, M. I. B. Patdillah, M. R. Kulkarni, N. F. Jamaludin, J. Basu, Ankit, S. G. Mhaisalkar, A. Basu,

N. Mathews, Adv. Mater. 2021, 33, 2007851



P. Mariela Desimone⁽¹⁾*, Federico Schipani⁽¹⁾, Raúl Procaccini⁽¹⁾, Daniel Mirabella⁽²⁾, Celso Aldao⁽²⁾

⁽¹⁾ Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, B7606BWV Mar del Plata, Argentina

⁽²⁾ Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas en Electrónica (ICYTE), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

*mdesimone@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los semiconductores basados en óxidos metálicos policristalinos (MOXS) son los materiales inorgánicos más comúnmente utilizados para el sensado químico de gases inflamables y tóxicos. El mecanismo de sensado involucra procesos físico-químicos complejos sobre la superficie del material. Estos dispositivos convierten una señal química, como la presión de un gas, en una señal eléctrica que proviene del cambio en la resistividad del material cuando se encuentra bajo la exposición al gas. A pesar de la gran cantidad de estudios teóricos y experimentales realizados para comprender estos procesos, los detalles del mecanismo básico responsable del cambio en la resistencia del film sensor aún son controversiales [1-3]. El modelo de ionosorción, el más difundido y aceptado, considera que las partículas de gas se quimisorben sobre la superficie de los granos atrapando o liberando portadores de carga desde o hacia el interior de los granos.

Esto altera la densidad electrónica cerca de la superficie formando una región llamada zona de deserción en granos de gran tamaño que da lugar a una barrera de potencial. Por otro lado, en granos pequeños, las zonas de deserción se superponen de modo que no se forman barreras y el análisis se simplifica.

El dióxido de estaño, SnO₂, es el óxido metálico más utilizado como sensor de gases. Este material es un semiconductor tipo n, ya que las vacancias de oxígeno constituyen el defecto dominante y es de carácter donor. Generalmente se considera que el oxígeno se puede quimisorber sobre la superficie del SnO₂ como O₂⁻ o disociado como O^o O²⁻ [3-5]. Ciertos gases reductores reaccionan con el oxígeno adsorbido disminuyendo su densidad superficial y, por lo tanto, la resistencia eléctrica. Se sabe empíricamente que la conductividad eléctrica (G) de los MOXS expuestos a un gas, obedecen una ley de potencia con respecto a la presión del gas (p) de la forma: Gµ p-gdonde gdetermina la sensibilidad del sensor al gas. Varios estudios han reportado que esta ley de potencia puede ser deducida a partir de la ley de acción de masas teniendo en cuenta las reacciones que se llevan a cabo sobre la superficie del material sensor.

En la literatura se han propuesto diferentes reacciones superficiales que determinan valores de g distintos cuando el sensor se encuentra en presencia de aire y de un gas reductor. En este trabajo hemos realizado una serie de experimentos, usando SnO_2 como sensor, en oxígeno con y sin presencia del gas reductor (H₂), para determinar la dependencia de la conductividad con la presión de los gases. De los resultados obtenidos es posible determinar qué mecanismos propuestos describen de manera correcta el proceso de sensado.

Por medio de una síntesis sol-gel, se obtuvieron nanopartículas de SnO_2 a partir de SnCl_4 anhidro (Sigma Aldrich 98%) bajo condiciones de catálisis básica. El polvo obtenido se calcinó en aire en un horno a 350°C durante 1 h. La estructura cristalina se caracterizó con las técnicas de Difracción de Rayos X y Espectroscopía Raman. Se obtuvo SnO_2 con estructura cristalina tipo



rutilo. Utilizando la fórmula de Scherrer se calculó un tamaño de grano promedio de 5.5 nm. Para las medidas eléctricas, se depositó el polvo obtenido sobre un sustrato de alúmina con electrodos de Pt interdigitales. Luego se colocó la muestra dentro de una celda de 0.1 l a 300°C bajo la exposición de un flujo continuo de distintos gases (N_2 , aire sintético seco y H_2).

Basados en el modelo de ionosorción y al aplicar la ley de acción de masas a las reacciones superficiales propuestas, se obtuvieron las dependencias de la conductividad con las presiones del gas reductor (A) y del oxígeno gaseoso, lo que determinó cada uno de los exponentes de la ley de potencia (Tabla 1).

	Reacciones superficiales	a=1	a=2
Modelo I	$O_2 + 2\alpha e^- = 2O^{-\alpha}$ $A + O^{-\alpha} \rightarrow AO + \alpha e^-$	$(p_A / p_{O2})^{1/2}$	$(p_A / p_{O2})^{1/4}$
Modelo 2	$1/2O_2 + \alpha e^- = O^{-\alpha}$ $A + O^{-\alpha} \rightarrow AO + \alpha e^-$	$p_{A}/p_{O2}^{1/2}$	$p_{A}^{1/2} / p_{O2}^{1/4}$
Modelo 3 (Teoria de Wolkenstein)	$O_2 = 2O^0$ $A + O^0 \rightarrow AO$ $O^0 + \alpha e^- = O^{-\alpha}$	<i>p</i> _A / <i>p</i> _{O2}	$(p_A/p_{O2})^{1/2}$

Tabla 1: Dependencia de la conductividad con la presión de O₂ y de A para tres modelos de ionosorción.

La Figura 1 muestra la dependencia de la conductividad en función de la presión parcial de H_2 (manteniendo la presión parcial de aire constante) y en función de la presión parcial de aire seco (con la presión de H_2 constante). En el recuadro de la Figura 1(b) se muestra cómo la conductividad permanece constante al mantener fija la relación entre las presiones parciales de aire e H_2 .



Figura 1. Conductividad en función de: (a) presión parcial de H_2 (en aire seco), (b) presión parcial de O_2 .

Los resultados experimentales permiten concluir que el Modelo 3, que describe la Teoría de Wolkenstein de ionosorción en donde el oxígeno se adsorbe/desorbe neutro y se encuentra adsorbido como ión doblemente cargado, es el que mejor describe la respuesta del material sensor.

2. REFERENCIAS

1. Barsan, N., Weimar, U., Conduction model of metal oxide gas sensors, J. Electroceram., 2001. 7: p. 143-167. 2. Yamazoe, N., Shimanoe, K., Receptor function and response of semiconductor gas sensors, J. Sensors, 2009: p. 1-22.

3. Shankar, P., Balaguru Rayappan, J.B., Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases - A review, Sci. Lett. J., 2015. 126(4).

4. Yamazoe, N., Shimanoe, K., Theory of power laws for semiconductor gas sensors, Sens. Actuators B: Chem., 2008. 128: p. 566-573.

5. Gurlo, A., Interplay between O2 and SnO2 : Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen, ChemPhysChem, 2006. 7: p. 2041-2052.



P. Mariela Desimone⁽¹⁾*, Giuliana Giuletti⁽¹⁾, Celso Aldao⁽²⁾, Miguel Ponce⁽¹⁾, Alley Michael S. Procópio⁽³⁾, Daniel Coelho Amaral⁽³⁾, Hugo Marlon S. Nascimento⁽³⁾, Francisco Moura⁽³⁾

⁽¹⁾Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, B7606BWV Mar del Plata, Argentina

(2) Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas en Electrónica (ICYTE), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

⁽³⁾ Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAv), Universidade Federal de Itajubá, Campus Itabira, Rua Irmã Ivone Drumond, 200, Distrito Industrial II, CEP 35903-087, Itabira, MG, Brasil

*mdesimone@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El óxido de Cerio, CeO₂, es un óxido ampliamente utilizado debido a sus características interesantes como la movilidad del oxígeno en la red cristalina y la falta de estequiometría intrínseca. El CeO₂ es un semiconductor tipo n, con un band-gap de ~3.44 eV (transiciones O₂p-Ce₄f) y estructura cristalina tipo fluorita. Actualmente se utiliza en catalizadores y sistemas para depuración de emisiones gaseosas en automóviles, celdas de combustible de estado sólido, fotocatálisis y como sensor de gases. Las propiedades sensoras del CeO₂ frente al monóxido de carbono han sido ampliamente estudiadas [1-3]. Izu y colaboradores [2] han demostrado que el CeO₂ presenta una mejor respuesta sensora frente al CO que el SnO₂. Es sabido que en presencia del CO, la resistencia eléctrica del CeO₂ disminuye debido a que se produce un aumento en el número de vacancias de oxígeno en el material, acompañado por el proceso de reducción del Ce(IV) a Ce(III) [4]. Los tratamientos térmicos se utilizan para inducir la cristalización de los óxidos. Sin embargo, los tratamientos térmicos pueden no sólo alterar la estructura cristalina de la película, sino también modificar la morfología del óxido semiconductor y por consiguiente, su respuesta sensora.

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto del tratamiento térmico del CeO₂ en la respuesta sensora frente al CO. Para ello se sintetizó CeO₂ a través del método de precursores poliméricos, derivado del método de Pechini, y luego se realizaron dos tratamientos térmicos (TT) a 600 y 900°C en horno durante 2 hs, con una rampa de calentamiento de 5°/min. Una vez obtenidos los materiales, se realizó la caracterización del material empleando las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectroscopía Raman y UV-Visible. A través de estas técnicas se observó que el CeO₂ obtenido en ambos tratamientos térmicos presenta una estructura cristalina tipo fluorita y que la muestra de calcinada a 900°C presenta mayor grado de cristalinidad. El band-gap obtenido es de 3.40 y 3.44 eV, para las muestras de 600 y 900°C, respectivamente. Para las medidas eléctricas, se depositaron los polvos obtenidos sobre un sustrato de alúmina con electrodos de Pt interdigitales. Se midió la resistencia eléctrica en función de la temperatura en diversas atmósferas gaseosas como vacío (0.076 mmHg), aire y monóxido de carbono (100 mmHg). Se calcularon los valores de la Energía de Activación (Ea) en aire, vacío y CO aplicando la siguiente ecuación para mecanismos de conducción por hopping: G=(A/T)exp(-Ea/kT). Luego, se midió la resistencia eléctrica en función de la atmósfera gaseosa.

La Tabla 1 muestra los valores obtenidos de la Ea, con sus respectivos factores pre-exponenciales (A). El número de electrones disponibles para la conducción está determinado por la densidad de vacancias, lo que está relacionado con el valor de A. Según la Tabla 1 puede deducirse que el número de portadores aumenta cuando el material es expuesto a la siguiente secuencia de atmósferas: aire, vacío y CO [5]. A su vez, se observa que las Ea son mayores para la muestra



tratada a 900°C, por lo que una mayor cristalinidad dificulta la formación de vacancias a bajas presiones y ante la presencia de CO.

Atm A		re	Vacio		CO	
TT	A	Ea	A	Ea	A	Ea
600	0.093	0.44	1261	0.46	5432	0.54
900	167	0.50	565	0.53	2540	0.60

La Figura 1 muestra las medidas de la conductividad en función del tiempo a 300°C para ambas muestras.

Se observa un comportamiento reversible en ambas muestras. Debido a la adsorción del gas sobre la superficie, la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y el estado 4f cambia, ya sea aumentando (gases reductores como el CO) o reduciendo (gases oxidantes como el O₂) el número de electrones disponibles para la conducción. Si consideramos la posible reducción del Ce(IV) a Ce(III) cuando las muestras son expuestas al CO, y la oxidación cuando son expuestas al O₂, el número de electrones en los estados 4f cambia drásticamente, lo que se observa en la Figura. Se calcularon los tiempos de respuesta para ambas muestras.

Los tiempos de respuesta para la muestra de 600°C son de 19 y 12 segundos, para 10 y 50 mmHg de CO, respectivamente. Para la muestra de 900°C, los tiempos de respuesta son de 4 y 3 segundos, para 10 y 50 mmHg de CO, respectivamente. Por lo tanto, se observa menores tiempos de respuesta para la muestra tratada a 900°C.



Figura 1: Conductividad en función del tiempo a 300°C en presencia de distintas atmósferas gaseosas de las muestras tratadas térmicamente a: (a) 600°C, y (b) 900°C.

Se concluye que la muestra tratada térmicamente a 600° C presenta mejor sensibilidad frente al CO, debido a que presenta mayor cantidad de defectos en su estructura cristalina. Esto favorece la formación de vacancias lo que promueve la movilidad de los electrones por un mecanismo de conducción eléctrica tipo hopping. La muestra tratada térmicamente a 900°C presenta mejor tiempo de respuesta debido al mayor grado de cristalinidad lo cual mejora los tiempos de difusión y aniquilamiento de vacancias y movilidad de átomos de oxígeno hacia dentro y fuera de la red de CeO₂.

2. REFERENCIAS

1. Al-Kuhaili, M.F., Durrani, S.M.A., Bakhtiari, I.A., Carbon monoxide gas-sensing properties of CeO2–ZnO thin films, Appl. Surf. Sci., 2008. 255: p.3033–3039.

2. Izu, N., Itoh, T., Nishibori, M., Matsubara, I., Shin, W., Chemical Effects of noble metal addition on response of ceria thick film CO sensors, Sensor. Actuator. B Chem., 2012. 171–172: p. 350–353

3. Deus, R.C., Amoresi, R.A.C., Desimone, P.M., Schipani, F., Rocha, L.S.R., Ponce, M.A., Simoes, A.Z., Longo, E., Electrical behavior of cerium dioxide films exposed to different gases atmospheres, Ceram. Int., 2016. 42: p. 15023–15029.

4. Rocha, L.S.R., Amoresi, R.A.C., Moreno, H., Ramirez, M.A., Ponce, M.A., Foschini, C.R., Longo, E., Simoes, A.Z., Novel approaches of nanoceria with magnetic, photoluminescent, and gas-sensing properties, ACS Omega, 2020. 5: p. 14879–14889.

5. Amoresi, R.A.C., de Oliveira, R.C., Cichetto Jr., L., Desimone, P.M., Aldao, C.M., Ponce, M.A., Gracia, L., Sambrano, J.R., Longo, E., Andres, J., Zirpoli Simões, A., Pure and Ni2O3-decorated CeO2 nanoparticles applied as CO gas sensor: Experimental and theoretical insights, Ceramics International (2022). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.286.



V. Vergara⁽¹⁾*, I. Osorio-Román⁽²⁾, L. Troncoso⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos, Universidad Austral de Chile, General Lagos 2086, Valdivia, Chile ⁽²⁾ Instituto de Ciencias Químicas, Universidad Austral de Chile, Las Encinas 220, Valdivia, Chile

*Correo Electrónico: valentina.vergara@alumnos.uach.cl

1. RESUMEN

Se reporta el estudio de perovskitas híbridas de CH₃NH₃PbBr₃ a través de síntesis mecánica utilizando un molino de bolas tipo planetario Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line. Este tipo de halogenuros organometálicos presenta un gran interés por sus propiedades fotofísicas y, además, es uno de los compuestos más estable de este tipo[1-3]. Mediante la variación de ciertos parámetros en la síntesis mecánica se estudió como la variación de las características cristalográficas influyen en el comportamiento de absorción y emisión de luz.

La síntesis fue realizada variando los siguientes parámetros: tamaño de bola, revoluciones por minuto y tiempo. Se utilizaron bolas de carburo de tungsteno con diámetros de 5mm y de 10mm. Las revoluciones por minuto fueron seleccionadas según las capacidades técnicas del molino planetario. Para las bolas de 5mm se seleccionaron 400rpm, 800rpm y 1000rpm; en cambio con las bolas de 10 mm se midió en 400rpm y 800rpm. La relación bola/polyo elegida fue de 10:1. Se obtuvieron polvos sumamente finos con un fuerte color naranja. El análisis de los datos de los patrones de difracción colectados en un difractómetro D2-Phaser, Bruker (geometría de Bragg-Brentano) arrojaron que, con las bolas de 5mm, la síntesis mecánica se logra en 60 min, mientras que, para las bolas de 10mm, se alcanza a los 240 min. Todas las muestras se obtuvieron de forma pura pudiendo ser indexadas en el grupo espacial Pnma (62) (código ICSD: 131970) (inset Fig. 1). Los difractogramas mostraron que, en función del aumento en el número de revoluciones, los picos se hacen más delgados, implicando una mayor cristalinidad y además se van moviendo hacia la derecha, indicando de esta forma que el parámetro de red obtenido va disminuyendo conforme aumentan los rpm. Al realizar la comparación en función del tamaño de bolas se observó el mismo comportamiento, disminución del ancho de los picos y desplazamiento hacia la derecha para muestras sintetizadas con bolas de 5 mm. Esto implica que a mayor rpm y con bolas de 5mm, la energía mecánica acumulada al interior de la estructura de estos haluros es mayor. Adicionalmente, estas perovskitas híbridas fueron recubiertas mediante spattering de AuPd con el fin de obtener fotografías mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando el microscopio FESEM Auriga, Zeiss (Fig.1). Mediante esta técnica se observó que el tamaño de los granos disminuye con el aumento de los rpm pudiendo verse claramente las distorsiones helicoidales provocadas por la mecanosíntesis. Para estudiar el comportamiento fotoquímico de estos compuestos se realizaron análisis del espectro Uv-visible y de espectroscopia de fluorescencia para ver la emisión, absorción y tiempo de vida de las muestras. Las muestras presentaron una banda de absorción a 365 nm y una emisión alrededor 600 nm, independiente de los parámetros de síntesis utilizados. Esto en principio indicó que no hay diferencia entre ellas. Sin embargo, al estudiar los tiempos de vida del estado excitado, las perovskitas presentaron diferentes componentes de tiempos de vida, unos cortos de 5 a 6 nanosegundos y unos largos entre 80 a 90 nanosegundos. Esto se pudo correlacionar en función de las revoluciones por



minuto utilizadas en el método de síntesis, lo que a su vez podría estar relacionado con el band gap del cristal, composición del cristal y/o el tamaño de la perovskita[4].



Figura 1. Imagen obtenida de AURIGA de la muestra sintetizada con bolas de 5mm y a 1000 rpm

2. REFERENCIAS

1. Gonzalez-Carrero S, Maximizing the emissive properties of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanoparticles, J. Mater. Chem. A, 2015. (3):p. 9187-9193

2. Schmidt L.C, Nontemplate Synthesis of CH3NH3PbBr3 Perovskite Nanoparticles, J. Am. Chem. Soc. 2014, (3):p, 850-853

3. Yan S, Freestanding CH₃NH₃PbBr₃ single-crystal microwires for optoelectronic applications synthesized with a redefined lattice framework, J. Mater. Chem. C, 2021 (9):p, 4771-4781

4. Huang H, Raith J, Kershaw S.V, Kalytchuk S, Tomanec O, Jing L, Susha A.S, Zboril R., Rogach A.L, Growth mechanism of strongly emitting CH₃NH₃PbBr₃ perovskite nanocrystals with a tunable bandgap, Nat Commun. 2017 (8):p, 996.



Alvaro Moya Riffo^(1,2)*, Mauricio Morán^(1,2), Miguel Ángel Vicente Álvarez^(1,2), Javier Santisteban^(1,2)

⁽¹⁾Comisión Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina. ⁽²⁾Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (LAHN), CNEA, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): alvaromoyariffo@cnea.gob.ar

1. RESUMEN

En este trabajo se presenta un laboratorio dedicado a la caracterización de tensiones residuales en objetos mediante difracción de rayos-X. Dicho laboratorio está emplazado en el centro atómico Bariloche, CNEA-CAB, a cargo del departamento de haces de neutrones del RA10. El objetivo del laboratorio es generar nuevas capacidades experimentales para caracterización de tensiones residuales y otras propiedades microestructurales mediante difracción de rayos-X en materiales principalmente metálicos. Con esto se pretende fortalecer y crear nuevas colaboraciones de investigación extendidas a la comunidad científica y tecnológica en Argentina, buscando casos de estudio para el futuro difractómetro de neutrones "ANDES" del Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones, LAHN. En particular, estas técnicas son ideales para aplicar en estudios de: métodos de soldadura y manufactura aditiva, procesos de manufactura por deformación, degradación de materiales estructurales, materiales resistentes a altas temperaturas, etc.

El laboratorio se centra en torno a un equipo de difracción de rayos-X recientemente adquirido y específicamente diseñado para la determinación de tensiones residuales sobre muestras tipo objetos, de gran tamaño. El equipo es un Stresstech X-stress3000 G2 y su configuración consiste en un goniómetro de radio pequeño, permitiendo posicionar 2 detectores lineales a tan solo 70mm de la muestra para lograr suficiente estadística y optimizar los tiempos de medición. El haz incidente es precisamente colimado hasta 0.5 mm, particularmente favorable para medir sobre superficies curvas (ver Figura 1a-b.). El método de medición es el de Sen2 (c) [1] inclinando en un ángulo c el goniómetro en lugar de la muestra. Por otro lado, el equipo es 100% transportable lo que lo vuelve una herramienta para mediciones "onsite", ideal para trasladar hasta industrias, centros de investigación o de formación académica que requieran el servicio.

Junto con el equipo de rayos-X, el laboratorio cuenta con un equipo de pulido electrolítico localizado para preparar la superficie a analizar (equipo portable) y sistemas de posicionamiento automatizado de muestras (ver Figura 1c.). Con este equipamiento se logra medir tensiones residuales sobre superficies de variada geometría, siguiendo las normas ASTM [2,3], además de poder realizar mapas superficiales de distribución de tensiones (ver Figura 1d.)



Figura 1. a) Ilustración del equipo portable Xstress 3000. b) Detalle del cabezal durante la medición sobre la superficie de un cigüeñal de motor. c) Sistema de rotación y posicionamiento de muestras.
d) Distribución de tensiones residuales medidas por difracción alrededor del cordón de soldadura [4].

2. REFERENCIAS

[1] HILLY, M. E. Residual stress measurement by X-ray diffraction. SAE Information Report, 1971, vol. 784.

[2] ASTM E915 – 16 Standard Test Method for Verifying the Alignment of X-Ray Diffraction Instrumentation for Residual Stress Measurement.

[3] ASTM E2860-12 Standard Test Method for Residual Stress Measurement by X-Ray Diffraction for Bearing Steels.

[4] M. B. Prime, R. J. Sebring, J. M. Edwards, D. J. Hughes, P. J. Webster, "Laser Surface-Contouring and Spline Data-Smoothing for Residual Stress Measurement," Experimental Mechanics, 44(2), pp. 176-184, April 2004. (LA-UR-02-7241).



Arturo Rodríguez-Gómez⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, A.P. 20-364, Coyoacán 04510, Ciudad de México.

*Correo Electrónico: arodriguez@fisica.unam.mx

1. RESUMEN

Las películas conductoras transparentes (PCT) son un elemento indispensable para la fabricación de diversos dispositivos electrónicos y fotovoltaicos, entre los que figuran: teléfonos móviles, pantallas táctiles, transistores translucidos y celdas solares [1–3]. A este respecto, las figuras de mérito (FDM) son adminículos que permiten evaluar la efectividad de procedimientos, sistemas, artefactos o dispositivos [4].

Lo que se espera de una buena PCT es que exhiba excelente conductividad (del orden de 10^2 S/cm) y al mismo tiempo la mayor transparencia posible (preferiblemente por encima del 80% en el rango visible del espectro electromagnético). Por lo tanto, las FDM con las que se evalúan los conductores transparentes deben ser capaces de responder de manera precisa las preguntas ¿cuál PCT es mejor? y ¿en qué proporción?

Los FDM más utilizadas son la propuestas por Fraser & Cook en el 1972 (T/Rs) [5] y la propuesta por Haacke en 1976 (T10/Rs) [6]. Dichas figuras de mérito pueden responder con cierto nivel de precisión qué PCT es mejor que otro. Desafortunadamente, ninguna puede proporcionar de manera correcta la respuesta a la pregunta en qué proporción. El presente trabajo discutimos y mostramos que, actualmente, la figura de mérito de Haacke de alta resolución (T/Rs1/n) [4], es la única FDM que permite dar una respuesta precisa a ambas preguntas ¿cuál PCT es mejor? y ¿en qué proporción? Por lo cual dicha figura de mérito puede utilizarse para la evaluación de PCTs en cualquier intervalo de resistencia de capa y transmitancia.

La metodología utilizada para este trabajo consiste en la representación gráfica de las figuras de mérito de Fraser & Cook, Haacke y Haacke de alta resolución mediante mapas de contorno. Estas tres FDM son funciones de dos variables del tipo z = f(x, y). Por lo tanto, el conjunto de pares ordenados (Transmitancia (T), Resistencia de capa (Rs)) son el dominio de la función de FDM. Consecuentemente, la gráfica de FDM(T, Rs) es una superficie en el espacio cuyos valores de altura, i.e. los valores de FDM, conforman el subconjunto imagen de la función.

Otra forma de graficar una función de dos variables es utilizando mapas de contorno. En este tipo de representación se pueden graficar isolíneas, que son líneas a lo largo de las cuales, el valor de f(x, y) es constante. La figura 1 muestra mapas de contorno en los intervalos $[0.5, 1] = \{T | 0.5 \le T \le 1\} y [10, 100] = \{Rs | 10 \le Rs \le 100\}$, para evaluar dos PCT mediante las FDM de Fraser & Cook (a), Haacke (b) y Haacke de alta resolución ©. Las PCT evaluadas están representadas con un punto rojo y un punto verde. El punto rojo tiene una transmitancia promedio de 74.1% y una resistencia de capa de 14.6 Ω/\Box . Mientras que la PCT representada con el punto verde tiene una transmitancia promedio de 80.0% y una resistencia de capa de 35.5 Ω/j .



Figura 1. Mapas de contorno en los intervalos $[0.5, 1] = \{T \mid 0.5 \le T \le 1\} y [10, 100] = \{Rs \mid 10 \le Rs \le 100\}$ para: (a) FDM Fraser & Cook, (b) FDM Haacke y (c) FDM Haacke de alta resolución. Los PCT a evaluar se representan con un punto rojo y uno verde. El punto rojo tiene una transmitancia promedio de 74.1% y una resistencia de capa de 14.6 Ω/\Box . Mientras que la PCT representada con el punto verde tiene una transmitancia promedio de 80.0% y una resistencia de capa de 35.5 Ω/\Box .

Es posible identificar que, las tres figuras de mérito indican que la mejor PCT es aquella marcada con el punto rojo. Sin embargo, cada figura de mérito indica que el punto rojo es mejor que el punto verde en una proporción diferente. La FDM de Fraser & Cook indica que el PCT rojo es 55.6% mejor que el PCT verde, mientras la FDM de Haacke indica que el PCT rojo es 10.2% mejor que el PCT verde. Finalmente, la FDM de Haacke de alta resolución indica que el PCT rojo es solo 1.2% mejor que el PCT verde. En el desarrollo de este trabajo, mostramos que las figuras de mérito que tienen isolíneas más separadas, como es el caso de la FDM de Haacke de alta resolución, son las únicas que pueden dar una respuesta confiable a la pregunta en qué proporción un PCT es mejor que otro.

2. REFERENCIAS

1. Bi, Y.; Liu, Y.; Zhang, X.; Yin, D.; Wang, W.; Feng, J.; Sun, H. Ultrathin Metal Films as the Transparent Electrode in ITO-Free Organic Optoelectronic Devices. Adv. Opt. Mater. 2019, 7, 1800778, doi:10.1002/adom.201800778.

2. Cannavale, A.; Martellotta, F.; Fiorito, F.; Ayr, U. The Challenge for Building Integration of Highly Transparent Photovoltaics and Photoelectrochromic Devices. Energies 2020, 13, 1929, doi:10.3390/en13081929.

3. Lim, S.-H.; Seok, H.-J.; Kwak, M.-J.; Choi, D.-H.; Kim, S.-K.; Kim, D.-H.; Kim, H.-K. Semi-transparent perovskite solar cells with bidirectional transparent electrodes. Nano Energy 2021, 82, 105703, doi:10.1016/j.nanoen.2020.105703.

4. Cisneros-Contreras, I. R.; Muñoz-Rosas, A. L.; Rodríguez-Gómez, A. Resolution improvement in Haacke's figure of merit for transparent conductive films. Results Phys. 2019, 15, 102695, doi:10.1016/j.rinp.2019.102695.

5. Fraser, D. B.; Cook, H. D. Highly Conductive, Transparent Films of Sputtered In[sub 2-x]Sn[sub x]O[sub 3-y]. J. Electrochem. Soc. 1972, 119, 1368, doi:10.1149/1.2403999.

6. Haacke, G. New figure of merit for transparent conductors. J. Appl. Phys. 1976, 47, 4086–4089, doi:10.1063/1.323240.



Facundo Urrutipi⁽¹⁾*, Anahí Azpeitia^(1,3), Kyung Won Kang^(1,2), Adriana Lemos⁽¹⁾, Juan Manuel Echarri⁽¹⁾, Carlos Llorente^(1,2)

 ⁽¹⁾ Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF), Departamento de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Plata, CICPBA, Calle 1 y 47, B1900TAG La Plata, Argentina
 ⁽²⁾ Comisión de Investigaciones Científicas (CICPBA), Provincia de Buenos Aires, Argentina
 ⁽³⁾ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET, UNLP, Diagonal 113 y 64 S/N,

1900 La Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): facundo.urrutipi@ing.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

El uso intensivo de productos fitosanitarios es uno de los principales factores que ha permitido alcanzar los altos rendimientos actuales de la producción agrícola en Argentina. La mayoría de estos productos, también llamados agroquímicos, se comercializan en forma líquida en recipientes de plástico rígido. El problema generado por los envases vacíos de productos fitosanitarios (se estima que cada año se generan 20 millones de envases) se debe a que un elevado porcentaje no recibe el tratamiento adecuado y permanecen dispersos en el campo, son reutilizados en forma indebida o vendidos de manera ilegal. Se debe tener en consideración que los agroquímicos son sustancias que representan un riesgo para la salud humana [1] y su uso debe estar controlado por organismos competentes (la regulación de la gestión de los envases vacíos generados en el territorio nacional se encuentra enmarcada en la ley 27279). La normativa distingue dos tipos de envases, uno de los cuales pueden ser sometidos al procedimiento de triple lavado o lavado a presión (según norma IRAM 12069). Estos envases son fabricados de monocapa de polietileno de alta densidad (PEAD) o multicapa (COEX) donde se alternan capas de PEAD con polímeros como la poliamida (PA) o etileno alcohol vinílico (EVOH) [2,3]. Luego del lavado, se debe realizar una perforación en su base para evitar su reutilización y deben ser llevados a un centro de acopio autorizado o a un reciclador oficial.

Si bien la normativa permite que el material de los envases debidamente procesado pueda servir de materia prima para la fabricación de distintos productos, es extremadamente importante conocer la prevalencia de los agroquímicos en el material luego del triple lavado. En el presente trabajo, se analizó el grado de prevalencia de agroquímicos en dos envases posconsumo con triple lavado (Glifosato en PEAD y Haloxifop en PEAD-PA) mediante HPLC-MS/MS. Asimismo, se estudiaron las propiedades mecánicas y térmicas de los envases preconsumo a través de los ensayos de dureza Shore D (ASTM D2240), DSC (ASTM D3418) y TGA (ASTM E1131).

Las curvas obtenidas de los ensayos de Análisis Térmico Diferencial (DSC) y Análisis Térmico Gravimétrico (TGA), tanto de PEAD como PEAD-PA, muestran las transiciones desde temperatura ambiente hasta las temperaturas de degradación de las resinas. En las curvas DSC se observa el pico de fusión del PEAD a 130°C y de la poliamida a 219°C, así como el punto de fusión del EVOH en uno de los bidones de coextrusión; en las curvas TGA, se distingue una pérdida de masa que inicia los 260 °C pudiendo estar asociada a la descomposición de aditivos de procesamiento de las resinas con alguna componente de volatilización/descomposición de especies migradas por el uso de los bidones que, no obstante, se aprecia marginal o no se resuelve a partir de la lectura de los termogramas. Los valores de dureza para las

muestras ensayadas por el método Shore D se encuentran en 54±2 HD en el conjunto de los

bidones analizados.

Los resultados obtenidos de HPLC-MS/MS donde se analizó la prevalencia de los agroquímicos Glifosato en PEAD y Haloxifop en PEAD-PA se encuentran detallados en la Tabla 1. Las muestras fueron extraídas por sonicación en medio alcalino según normativa EPA-SW846, seguido de derivatización precolumna con FMOC-Cl usando trazador isotópico 13C15N-Glifosato como estándar de calidad interno (Glifosato) y centrifugación y dilución en fase móvil para el análisis instrumental (Haloxifop).

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

En la muestra de PEAD-PA se detectaron otros compuestos de relevancia además del Haloxifop (concentración semicuantitativa aproximada en μ g/Kg): Imidacloprid (341), Saflufenacilo (50), Atrazina (16), Azoxistrobina (3290), Ciproconazol (1760), Metolacloro (208), Tebuconazol (16), Clorpirifós (11), Lambdacialotrina (11) y Permetrina (8). En el caso de la muestra de PEAD se realizó la cuantificación del Ácido Aminometilfosfónico (AMPA), uno de los principales productos de degradación del glifosato, cuyo resultado fue 190 μ g/Kg. Las concentraciones obtenidas fueron comparadas con los valores establecidos en la Ley sobre tolerancia de residuos de plaguicidas en productos y subproductos agropecuarios (Ley 20418) debido a que la normativa argentina todavía no establece límites máximos de agroquímicos residuales en materiales de envases posconsumo. Se puede observar que las concentraciones de los agroquímicos detectados se encuentran dentro de los límites determinados por la mencionada ley.

Glifosato en PEAD	Haloxifop en PEAD-PA		
4850	1189,7		

Tabla 1. Concentración de Glifosato en PEAD y Haloxifop en PEAD-PA obtenidos mediante HPLC-MS/MS. Se expresa el resultado en masa del analito por kilo de plástico (µg/Kg).

2. REFERENCIAS

1. Rani, L., Thapa K., Kanojia, N., Sharma, N., Singh, S., Grewal, A.S., Srivastav, A.L., Kaushal, K., An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment. Journal of Cleaner Production, 2021. 283(0): p. 124657. 2. Eras, J., Costa, J., Vilaró, F., Pelacho, A.M., Canela-Garayoa, R., Martin-Closas, L., Prevalence of pesticides in postconsumer agrochemical polymeric packaging. Science of the Total Environment, 2017. 580(0): p. 1530–1538.

3. Picuno, C., Alassali, A., Sundermann, M., Godosi, Z., Picuno, P., Kuchta, K., Decontamination and recycling of agrochemical plastic packaging waste. Journal of Hazardous Materials, 2020. 381(0): p. 120965.

TOMOGRAFÍA COMPUTADA DE RAYOS X APLICADA AL ESTUDIO DE FUNDICIONES DE HIERRO CON GRAFITO ESFEROIDAL

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

F.V. Díaz^(1,2)*, M.E. Peralta⁽³⁾, D.O. Fernandino⁽⁴⁾, J.C. Toledo⁽¹⁾

⁽¹⁾Departamento de Ingeniería Electromecánica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rafaela, Acuña 49, Rafaela, Argentina

⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

⁽³⁾ Departamento de Validación de Equipos y Componentes, Instituto Nacional de Tecnología Industrial- Centro Litoral, Ruta Nacional N° 34 km 227.6, Rafaela, Argentina

⁽⁴⁾ División Metalurgia-INTEMA, Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET, Av. Colón 10850, Mar del Plata,

Argentina

*Correo Electrónico: felipe.diaz@frra.utn.edu.ar

1. RESUMEN

La tomografía computada de rayos X (TC) es una técnica no-destructiva que permite, a partir de la generación de un número elevado de imágenes, reconstruir el interior de un sólido y, a la vez, obtener información digital acerca de sus heterogeneidades y de su geometría [1]. Actualmente, esta técnica permite llevar a cabo diferentes estudios de defectología, en los cuales, fisuras, discontinuidades, inclusiones, poros, pueden ser detectados y, además, cuantificados. Una de las ventajas que ofrece esta técnica es la posibilidad de realizar un análisis espacial sin contacto de la estructura interna de una componente o muestra con una resolución espacial que puede ser muy elevada para el caso de materiales de baja densidad y/o pequeño espesor.

Un sistema de TC consiste en una fuente de rayos X, una mesa porta muestra con diferentes grados de libertad (traslación y rotación), un detector y una unidad de procesamiento, visualización y análisis de los resultados obtenidos. En principio, este sistema crea imágenes proyectando un haz de fotones que interactúa con la muestra en diferentes posiciones angulares hasta que la misma completa una revolución. Parte de los fotones son absorbidos, parte dispersados y parte se transmiten a través de la muestra. Solo estos últimos llegan al detector, por lo tanto, la escala de grises 3D se vinculará numéricamente con la distribución de energía de los fotones al atravesar la muestra.

Por otra parte, la fundición de hierro con grafito esferoidal (FE), usada en la producción de componentes industriales de elevada tenacidad, es un material que brinda un amplio rango de propiedades mecánicas a partir de la modificación de su micro-estructura, la cual contiene nódulos de grafito inmersos en una matriz metálica. Dichas propiedades dependen fuertemente del tamaño, distribución y forma de estos nódulos. En los últimos años, la TC ha sido una importante herramienta no-destructiva para el estudio de los mismos. Cabe destacar que, a partir del pos-procesamiento de una imagen tomográfica 3D, es posible evaluar las características morfológicas de los nódulos y, además, el número de los mismos por unidad de volumen, la distribución del tamaño real, las distancias vecinas más cercanas y la estructura de distribución espacial.

A modo de ejemplo, este trabajo presenta el estudio de una región de interés (2.6 x 2.1 x 0.5 mm) de una muestra de FE, la cual contiene más de 9000 nódulos. El tamaño de voxel fue de 7 μ m, con una magnificación de 27x y una incertidumbre expandida de ± 5.8 μ m. Los experimentos de TC se realizaron en un equipo Phoenix V |tome| x S 240 (General Electric), y el pos-procesamiento de las imágenes obtenidas, se llevó a cabo usando VGSTUDIO MAX 3.0 (versión 3.0, Volume Graphics, Heidelberg, Germany) [2], el cual es un software para el análisis y visualización de



datos de TC. Dicho software posibilitó el diseño de una estrategia para evaluar la calidad de los nódulos, y su distribución, a partir de los valores de esfericidad (SG) y compacidad (C) [3] que alcanzan cada uno de ellos.

El análisis de las distribuciones de conteo nodular en función de los valores de $S_G y C$, posibilitó proponer 3 subpoblaciones de nódulos: A1, A2 y A3, las cuales representarían categorías de calidad nodular alta, media y baja, respectivamente. Luego, esta clasificación fue corroborada por la morfología y distribución espacial que muestran dichos nódulos en las imágenes posprocesadas, las cuales se muestran en la Fig. 1.



Figura 1. Distribución espacial de los nódulos de las subpoblaciones (a) A1, (b) A2 y (c) A3. El tamaño de cada volumen mostrado es 2.6 x 2.1 x 0.5 mm

Una evaluación exhaustiva de los datos obtenidos permitió detectar un elevado nivel de simetría entre las distribuciones de conteo nodular en función de SG y diámetro nodular, tanto para las diferentes subpoblaciones como para la población total.

Finalmente, el análisis exhaustivo de las distribuciones de conteo nodular en función de SG y C de las subpoblaciones propuestas posibilitó obtener un valor umbral para SG (65%), el cual permitió a su vez clasificar a los nódulos de calidad más elevada, evaluar su morfología y, además, su distribución espacial.

2. REFERENCIAS

1. De Chiffre, L, Carmignato, S., Kruth, J.P., Schmitt, R. and Weckenmann, A., Industrial applications of computed tomography. CIRPAnnals, 2014. 63(2): p. 655-677.

2. Volume graphics. Available online: https://www.volumegraphics.com/en/products/vgstudio-max.html. Accessed 10 February 2022.

3. Díaz, F.V., Peralta M.E. and Fernandino D.O., Study of sphericity and compactness parameters in spheroidal graphite iron using X-ray micro-computed tomography and image processing. Journal of Nondestructive Evaluation, 2021. 40(11): p. 1-10.



J.C. Toledo⁽¹⁾, F.V. Díaz^(1,2)*, M.E. Peralta⁽³⁾, D.O. Fernandino⁽⁴⁾

⁽¹⁾Departamento de Ingeniería Electromecánica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rafaela, Acuña 49, Rafaela, Argentina.

⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

⁽³⁾ Departamento de Validación de Equipos y Componentes, Instituto Nacional de Tecnología Industrial- Centro Litoral, Ruta Nacional N° 34 km 227.6, Rafaela, Argentina.

⁽⁴⁾ División Metalurgia-INTEMA, Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET, Av. Colón 10850, Mar del Plata,

Argentina

*Correo Electrónico: felipe.diaz@frra.utn.edu.ar

1. RESUMEN

La fundición de hierro con grafito esferoidal (FE) es un material colado cuya microestructura está compuesta típicamente por una distribución aleatoria uniforme de nódulos de grafito (casi esferoidales) inmersos en una matriz metálica. Debido a su excelente rango de resistencia mecánica y ductilidad, sumado a una buena colabilidad y maquinabilidad, este material ha sido cada vez más investigado y aplicado en la industria durante varias décadas. Las propiedades mecánicas de FE dependen en gran medida de la forma, el tamaño y la distribución de los nódulos de grafito [1]. En consecuencia, la microestructura de la FE ha sido, y es evaluada, principalmente con métodos 2D, resultando en un análisis morfológico bidimensional [2]. Más recientemente, se han propuesto estudios de morfología nodular a partir de enfoques tridimensionales (3D). Dentro de estos últimos, se destaca la tomografía computada de rayos X (TC), la cual posibilita evaluar, con elevada resolución, las características morfológicas de dichos nódulos y, además, el número de los mismos por unidad de volumen, la distribución del tamaño real, las distancias a vecinos más cercanos y la estructura de distribución espacial.

En cuanto a las características morfológicas de dichos nódulos, los parámetros esfericidad (SG) y compacidad (C) son muy importantes para la determinación de la calidad de los mismos. Muy recientemente, a partir del uso de TC, el vínculo entre estos parámetros fue estudiado por Díaz et al. [3], con el fin de establecer categorías de calidad para los nódulos de una muestra de FE grado 60-40-18 totalmente ferrítica. En dicho trabajo, donde se evalúan 9238 nódulos, se identifica a C como un muy buen parámetro geométrico a fin de clasificar adecuadamente la calidad de dichos nódulos.

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio exhaustivo de una subpoblación de 1910 nódulos de grafito de alta calidad, pertenecientes a la muestra de FE mencionada más arriba, empleando TC. Para tal fin, se exploró la complementariedad de los parámetros SG y C, como así también las correspondientes distribuciones de los mismos en función del tamaño de los nódulos y, además, la tendencia al agrupamiento de los mismos. La mencionada muestra fue tomografiada usando un equipo Phoenix V |tome| x S 240 (General Electric), empleando un voltaje de aceleración de 80 kV y una corriente de filamento de 90 µA. La morfología 3D de los nódulos y su distribución espacial fue analizada usando Volume Graphics VGSTUDIO MAX 3.0, el cual es un software comúnmente utilizado en la industria. La Fig. 1 muestra el resultado del análisis sobre la muestra de FE evaluada. La Fig. 1a presenta una micrografía óptica atacada con reactivo Nital 2%, la Fig. 2b presenta, a modo de ejemplo, la imagen de la región de interés (ROI) considerada en los análisis, mientras que la Fig. 1c presenta una imagen 3D de la subpoblación de nódulos evaluada.



Los resultados obtenidos en este trabajo muestran una concentración de nódulos en el rango de diámetros de 30 a 70 µm, cuyos valores de SG y C se hallan entre 65-70% y 50-63%, respectivamente. Esta concentración corresponde al 75% de los nódulos de alta calidad de la subpoblación evaluada. Al mismo tiempo, se destaca la existencia de tendencias opuestas entre ambos parámetros: a medida que crece SG el conteo de nódulos pequeños aumenta y el de nódulos grandes disminuye, mientras que el comportamiento de C es inverso. Esta complementariedad estaría justificando el uso combinado de dichos parámetros para la caracterización eficaz de nódulos de grafito.



Figura 1. (a) Micrografía óptica de la microestructura de la FE analizada, atacada con reactivo Nital 2% (b) Imagen de la región de interés (ROI) evaluada. El tamaño del ROI es 2.6 x 2.1 x 0.5 mm. Nódulos genéricos. © Distribución espacial de la subpoblación evaluada.

Al analizar la zona de concentración de nódulos, se detectó que los valores de C son más diversos que los deS_G , por lo tanto, el parámetro S_G no alcanzaría, por sí solo, para determinar la calidad de un nódulo (un valor de S_G está asociado a un rango de valores de C). El nódulo de mayor calidad, para un determinado valor de S_G , será entonces aquel que tenga el valor de C más elevado. Finalmente, los resultados obtenidos en este trabajo no solo justifican el uso combinado de ambos parámetros para la caracterización geométrica de los nódulos de grafito, sino que, además, proporcionan nuevas perspectivas acerca de la evaluación de la morfología de dichos nódulos y su distribución en la matriz metálica.

2. REFERENCIAS

1. Salomonsson, K. and Jarfors, A.E.W., Three-dimensional microstructural characterization of cast iron alloys for numerical analyses. Materials Science Forum, 2018. 925: p. 427-435.

ASTM E2567: Standard Test Method for Determining Nodularity and Nodule Count in Ductile Iron Using Image Analysis.
 Díaz, F.V., Peralta M.E. and Fernandino D.O., Study of sphericity and compactness parameters in spheroidal graphite iron using X-ray micro-computed tomography and image processing. Journal of Nondestructive Evaluation, 2021. 40(11): p. 1-10.



PRIMEROS RESULTADOS EN EL DESARROLLO DE UN TOPÓGRAFO Y TOMÓGRAFO ÓPTICO DE BAJA COHERENCIA SENSIBLE A LA FASE, MODULAR Y DE ALTA RESOLUCIÓN

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

José María Folgueiras ⁽¹⁾*, Eneas N. Morel⁽¹⁾, Jorge R. Torga⁽¹⁾

⁽¹⁾ Grupo de Fotónica Aplicada, Facultad Regional Delta, Universidad Tecnológica Nacional, San Martín 1171, Campana, Bs As, Argentina.

* jmfolgueiras@gmail.com

1. RESUMEN

La tomografía y topografía óptica coherente (OCT) [1] es una técnica basada en la interferometría de baja coherencia y permite obtener imágenes 3D de superficies y volúmenes interiores en diversos materiales. En este trabajo se presenta una propuesta que tiene como objetivo el desarrollo de un equipo modular, esto es un esquema experimental en módulos adaptables a distintas configuraciones y aplicaciones, para obtener fotografías y tomografías de materiales con alta resolución espacial (por debajo del micrón) basado en la técnica conocida como microscopía de fase en el dominio espectral (SDPM)[2]. Si bien el análisis de la fase es muy utilizado en la interferometría convencional, solo en los últimos años se ha comenzado a implementar en combinación con OCT [3] en aplicaciones en topografía de superficies [4] y tomografía de materiales [5]. El objetivo de este trabajo es presentar las primeras mediciones con resolución espacial axial por debajo del micrón en perfilometría de superficies e interior de materiales. Se presenta un esquema experimental que busca ser simple y modular y la técnica de procesado para obtener distancias a partir de la fase. Se presentan también los primeros resultados obtenidos en mediciones de muestras donde la diferencia de camino óptico presenta variaciones de entre 30 y 300 nm.

FUNDAMENTO TEÓRICO Y PLANTEO DE LA PROPUESTA: En las mediciones a las que está orientado este equipo se busca determinar la diferencia de camino óptico (Δz) en una serie de puntos de una muestra (topografía de superficie - espesor de una capa interna en un área de una muestra, etc.). La medidas se realizan punto a punto, esto es se barre la zona de interés en la muestra posicionando el haz de luz en cada uno de los puntos seleccionados. En cada punto se toma la señal de interferencia y se obtiene el valor de Δz . Si se considera para ganar claridad, el caso simple en donde en cada punto a medir hay solo dos interfaces (muestra-referencia), separadas por una diferencia de camino óptico Δz , la expresión para la transformada de Fourier de la intensidad de la señal de interferencia entre dos haces de luz reflejados en cada una de las interfases está dada por la ecuación (1).

$$I(z) = A_o \gamma(z) + A_1 \cdot \left[e^{ik_o(z-2\Delta z)} |\gamma(z-2\Delta z)| + e^{ik_o(z+2\Delta z)} |\gamma(z-2\Delta z)| \right]$$
(1)

Donde: Ao y A1 dependen de la reflectividad de las superficies y de la ganancia del fotodetector, $\gamma(z) = |\gamma(z)| e^{ikoz}$ es la transformada del perfil de amplitudes del espectro del láser utilizado como fuente y z es la variable conjugada de k, el número de onda en vacío (k = <u>2p</u>). A partir de la ecuación (1) λ

y bajo ciertas restricciones sobre la forma del espectro de la fuente de luz, se obtiene la expresión para la fase de la ecuación (2):

$$\phi(z) = k_o(z - 2\Delta z) \tag{2}$$



Para obtener el valor de la diferencia de camino óptico deseado (Δz) a partir de esta expresión de la ecuación (2), es necesario conocer el valor de k_o. Este es un punto crítico de la técnica y en general en la literatura se propone usar el valor central del espectro de la fuente de luz.

En este trabajo proponemos una variante que consiste en obtener el valor de k_o a partir de la pendiente de la recta ϕ vs z, haciendo esto en cada espectro individual obtenido en cada medición (ver figura 1a). Lo que permite tener en cuenta cambios en este valor producidos por variaciones en la reflectividad de la muestra, su orientación o inclinación local o cambios en el espectro de emisión de la fuente.

ESQUEMA EXPERIMENTAL Y RESULTADOS: El esquema experimental utilizado se basa en los denominados interferómetros de camino común, una herramienta muy adecuada en el uso de esta técnica porque ofrecen una mayor estabilidad de fase en comparación con los esquemas convencionales de dos ramas, debido al bajo umbral de ruido resultante de tener la referencia y la muestra en el mismo camino óptico y un esquema solidario. Para mostrar los resultados de la técnica de procesamiento de la fase propuesta anteriormente se realizaron mediciones de la diferencia de camino óptico en una muestra con solo una interfase y un solo camino óptico a medir Δz (distancia entre referencia y muestra) que varía en el tiempo o en el espacio. En cada medición se toma el valor de Δz mientras este varía continuamente en saltos por debajo del micrón. Se presentan dos ejemplos: 1- el perfil obtenido sobre una superficie inclinada con respecto a la referencia, en este caso varía la distancia superficie muestra -referencia (figura 1b) 2- El espesor de una gota de líquido depositada sobre una superficie plana (referencia) (figura 1c). En este caso varía el espesor de la gota en función del tiempo, por el proceso de evaporación. En ambos casos el valor del camino óptico se obtiene utilizando la fase y el procedimiento descrito anteriormente. Se muestra en estos dos ejemplos que la resolución de la técnica es muy inferior al micrón y se muestra la ventaja comparándola con las medidas obtenidas con el método convencional utilizando el módulo de la misma transformada de Fourier con la técnica de Zchirp o, transformada Z. Se ve en ambas mediciones (figura 1b, 1c) una transición de distancias más suave en la reconstrucción con la fase que en la reconstrucción con el módulo. Se muestra en la figura 1a la variación del k_o ($k=2\pi$) a lo largo de las mediciones del perfil entre superficies de vidrio mencionado. λ



Figura 1. a) Valores de λo en mediciones de distancias sobre una superficie de vidrio. Valores de cambios de OPD en cada espectro en: b) una medición de distancias entre dos superficies de vidrio y c) mediciones del espesor de una gota de agua Milli-Q.

2. REFERENCIAS

1. W. Drexler and J.G. Fujimoto. "Optical Coherence Tomography: Technology and Applications." Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering. Springer Berlin Heidelberg, 2008. ISBN:9783540775508.

2. Yangzhi Yan, Zhihua Ding, Yi Shen, Zhiyan Chen, Chen Zhao, and Yang Ni, "High-sensitive and broad-dynamic-range quantitative phase imaging with spectral domain phase microscopy," Opt. Express 21, 25734-25743 (2013).

3. Kirill V. Larin and David D. Sampson, "Optical coherence elastography – OCT at work in tissue biomechanics [Invited]," Biomed. Opt. Express 8, 1172-1202 (2017)

4. Christopher Taudt, Bryan Nelsen, Tobias Baselt, Edmund Koch, and Peter Hartmann, "High-dynamic-range areal profilometry using an imaging, dispersion-encoded low-coherence interferometer," Opt. Express 28, 17320-17333 (2020)

5. Gongpu Lan, Manmohan Singh, Kirill V. Larin, and Michael D. Twa, "Common-path phase-sensitive optical coherence tomography provides enhanced phase stability and detection sensitivity for dynamic elastography," Biomed. Opt. Express 8, 5253-5266 (2017)



Luis E. Amato⁽¹⁾*, Adrián Cisilino⁽¹⁾, Gabriela Messineo^(1, 2)

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

⁽²⁾ Departamento de Matemática, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): lamato@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El hueso trabecular es un material altamente poroso saturado por un fluido viscoso. La disminución de la masa ósea y el deterioro de su microarquitectura incrementan notablemente el riesgo de fractura, el cual está relacionado directamente con la densidad mineral del hueso (BMD) y con su fracción sólida. El ultrasonido cuantitativo (QUS) permite estimar de forma no invasiva propiedades del hueso a partir de las interacciones entre las ondas ultrasónicas con el tejido óseo. Se realizan mediciones de la velocidad del sonido (SOS) y de la atenuación ultrasónica de banda ancha (BUA) usando técnicas de transmisión o reflexión [1-3, 7]. Este trabajo se centra en la estimación de la fracción sólida del hueso (volumen de hueso sólido sobre el volumen de hueso total, (BV/TV) a partir del análisis inverso de mediciones de SOS en ensayos de transmisión.

Se desarrolla una metodología para estimar la fracción sólida resolviendo un problema inverso partiendo de la solución analítica cerrada planteada por Nguyen, et all (2010) [4] que representa la propagación unidimensional de la onda de ultrasonido por el hueso trabecular. La solución analítica unidimensional queda expresada en términos de porosidad, tortuosidad, permeabilidad, rigidez y anisotropía de la microestructura. La solución cerrada resuelve las ecuaciones de un modelo para el hueso trabecular según la teoría de Biot para un sólido poroso anisótropo inmerso en un fluido.

En la formulación del problema inverso se minimizan las diferencias entre las velocidades del sonido (SOS) calculadas a partir del modelo analítico y las que resultan de los ensayos de ultrasonido (QUS). Se utilizan ensayos QUS simulados a partir de un modelo de diferencias finitas en el dominio del tiempo con el software SimSonic, sobre microtomografías computadas de 23 muestras de hueso trabecular bovino.[5].

Las constantes elásticas y la permeabilidad que describen el comportamiento promedio efectivo del material, necesarias para el modelo analítico, se calculan mediante análisis de homogenización numérica FEM practicados sobre modelos de las 23 microestructuras obtenidos de microtomografías computadas. En una primera etapa del estudio se verificó que el modelo analítico unidimensional reproduce correctamente las dos ondas longitudinales que predice el modelo de Biot [8] (una lenta y otra rápida). Se ha demostrado también un muy buen acuerdo en las velocidades de sonido predichas por el modelo analítico unidimensional y los resultados de ensayos de ultrasonido simulados [4, 6]. En la figura 1 se muestra el cociente entre los resultados de velocidad de la onda rápida obtenidos con el modelo analítico y los simulados con el software SimSonic para las tres direcciones de anisotropía de las 23 muestras, ordenadas en función de la fracción sólida. Con la excepción de dos de las 23 muestras (las de BV/TV=0,201 y 0,225) se verificaron diferencias menores al 5 % entre los SOS calculados con el modelo y los que se obtienen de los ensayos de ultrasonido simulados.

Una vez verificado el modelo, en la segunda etapa del trabajo se implementó el algoritmo de análisis inverso. Para esto se obtuvieron relaciones empíricas entre los valores de tortuosidad,



permeabilidad, rigidez y anisotropía que caracterizan el comportamiento promedio del material con la BV/TV. La incorporación de estas relaciones permite expresar el modelo analítico únicamente en función de la BV/TV.



Figura 1: Relación de las velocidades de la onda rápida que resultan de la simulación directa del ensayo de ultrasonido (SIMSONIC) y del modelo analítico unidimensional en las tres direcciones principales de anisotropía.



Se exploraron dos algoritmos para la formulación del problema inverso implementados en Matlab, FMINIMAX que utiliza el método de programación cuadrática secuencial (SQP) [9] y FMINCON que utiliza el método de punto interior [10] obteniéndose soluciones similares con ambos métodos. La minimización de la función de costo permitió obtener los valores del parámetro buscado con un error promedio del 10% (sin incluir las dos muestras donde la correlación es pobre). En la Figura 2 se muestra la comparación las estimaciones de BV/TV obtenidas del análisis inverso con los valores medidos de las muestras. Se considera que estas estimaciones son muy buenas y acordes con la dispersión de las relaciones propuestas para caracterizar el material en función del BV/TV

Para evaluar la influencia de la dispersión de las relaciones empíricas se realizó un análisis de sensibilidad de los parámetros que permitiese estimar el error introducido en los resultados de la optimización. Se analizó la sensibilidad de las diferentes variables en la determinación de valores de SOS de la onda rápida calculada con la solución analítica, encontrando una marcada sensibilidad a la porosidad y las constantes elásticas en la dirección de propagación, una baja sensibilidad respecto a la tortuosidad y un efecto prácticamente despreciable respecto a la permeabilidad.

Los resultados obtenidos permiten concluir que es factible estimar de la fracción sólida del hueso trabecular mediante el análisis inverso basado en de la velocidad del sonido determinada mediante ensayos ultrasónicos de transmisión. En próximos trabajos se incorporará al análisis la velocidad de la onda lenta y valores de atenuación ultrasónica de banda ancha (BUA) con el objetivo de incrementar la precisión de las estimaciones.

2. REFERENCIAS

1. Langton, C. M., Njeh, C. The Measurement of Broadband Ultrasonic Attenuation in Cancellous Bone—A Review of the Science and Technology. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 2008. 55: p. 1546-1554.

2. Fredfelt, K. E., Sound velocity in the middle phalanges of the human hand. Acta Radiol. Diag, 1986. 4: p. 95-6

3. Otani, T. et al, Estimation of in vivo cancellous bone elasticity. Jpn. J. Appl. Phys, 2009. 48: p. 0-5.

4. Nguyen, V., Naili, S., Sansalone, V., A closed-form solution for in vitro transient ultrasonic wave propagation in cancellous bone. Mech. Res. Com., 2010. 37: p. 377-383.

5. Haiat G., Padilla F., Peyrin F., Laugier P. Fast wave ultrasonic propagation in trabecular bone: Numerical study of the influence of porosity and natural anisotropy. J.Acoust. Soc. Am. 2008. 123(3): p 1694-1705

6. Nguyen V., Naili, S., Sansalone Simulation of ultrasonic wave propagation in anisotropic cancellous bone immersed in fluid. Wave Motion 2010. 47: p. 117-129

7. Haiat G. et al, In vitro speed of sound measurement at intact human femur specimens. Ultrasound in Med. & Biol., 2005, 31(7): p987-996

8. Biot M. A., Theory of propagation of elastic waves in a fluid-saturated porous solid. I. low-frequency range. J. Acoust. Soc. Am. 1956. 28: p 168-178

9. Brayton, R.K., S. W Director, G.D Hachtel, L. VIdigal. s.l A New Algorithm for Statistical Circuit Design Based on Quasi-Newton Methods and Function Splitting ..: IEEE Trans. Circuits and Systems, 1979, Vols. CAS-26.

10. R. H Byrd, J. C. Gulbert, J. Nocedal . s.l A Trust Region Method Based on Interior Point Techniques for Nonlinear Programming.. : Mathematical Programming, 2000, Vol. 89.


CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE MATERIALES POR MEDIO DE SHEAROGRAFÍA DIGITAL (DS)

Maximiliano A. Escoda Avila^(1, 2)*, María Fernanda Ruiz Gale⁽¹⁾, Rodrigo Romero⁽¹⁾

⁽¹⁾ Laboratorio de Óptica, División ENDE, Gerencia DEyGDV, Comisión Nacional de Energía Atómica – Centro Atómico Constituyentes (CNEA – CAC), Av. Gral. Paz 1499, B1650LWP, Villa Maipú, Provincia de Buenos Aires, Argentina.
⁽²⁾ Instituto de Tecnología J. Sabato, Universidad Nacional de San Martin, Av. Gral. Paz 1499, B1650LWP, Villa Maipú, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): maximilianoescoda@cnea.gob.ar

1. RESUMEN

Ante la necesidad de mejorar la calidad de diversos componentes estructurales críticos (por ejemplo, en industrias tales como: la nuclear, la aeronáutica, la aeroespacial y la del petróleo) se observa un alto interés en el desarrollo y aplicación de varios métodos para la caracterización y evaluación de materiales durante la manufactura o servicio. Dentro de este marco aparece el método óptico de Shearografía Digital (DS) como método metrológico de no contacto, que permite detectar el campo gradiente de desplazamiento sobre la superficie del componente. Esta técnica presenta buenos resultados para la localización y medición de defectos superficiales y subsuperficiales (fisuras, irregularidades geométricas, delaminaciones, golpes, falta de adherencia entre capas, etc.) en diversos materiales. El método de DS presenta la ventaja de ser insensible a vibraciones y a rotaciones de cuerpo rígido, aunque requiere que la superficie del material sea ópticamente rugosa para que se genere un patrón de Speckle. Con dicho método es posible la medición de deformaciones fuera de plano (out-of-plane) y en el plano (in-plane), esto se logra realizando una comparación entre el estado sin deformar y el deformado [1]–[2].

Existen dos tipos de técnicas de DS ya sea de uso industrial o de laboratorio. La primera y más adoptada es conocida como "temporal phase shifting – TPS" [3]. La segunda es conocida como "spacial phase shifting –SPS". La técnica basada en TPS tiene la ventaja de que los interferogramas presentan bajos niveles de ruido.

Por otro lado, debido a que requiere cuatro imágenes con la muestra sin deformar y cuatro de la misma con deformación (TPS 4+4), el método se TPS se vuelve inviable para mediciones dinámicas.

En el presente trabajo se utilizó la técnica de SPS en la configuración tradicional del shearográfo, que utiliza un interferómetro tipo Michelson para realizar el shear (desdoblamiento de una imagen) (Figura 1a). Se consideraron, además dos alternativas de mejora para este sistema, ya que no aumentaban en demasía la complejidad del sistema óptico. En la primera se incorpora al sistema un corrimiento de fase conocido (análogo al TPS pero espacial) desplazando la fuente de iluminación (SSD - spatial synchronous detection) [5]–[7] (Figura 1b). Esto da como resultado una mejora en la frecuencia portadora (f_0) facilitando el procesamiento por transformada de Fourier (FT) del interferograma. La segunda propuesta analizada es una modificación al interferómetro de Michelson conocida como 4f [8]–[10], que consta de 2 lentes de igual distancia focal que son colocadas a la "entrada" y la "salida" del Michelson. También se agregan una lente formadora de imagen y una apertura tipo diafragma, de esta manera el sistema presenta una ampliación en el campo de visión (FOV) (Figura 1c).

Para las dos configuraciones analizadas, se realizaron mediciones sobre diversos materiales disponibles. Se comenzó utilizando una placa de aluminio arriostrada en sus bordes a la que se aplicó una carga mecánica mediante un tornillo micrométrico de manera de imprimirle una deformación fuera de plano. Este dispositivo se usó como objeto de referencia.

Se ensayaron materiales compuestos, tipo panal de abeja (HC) los cuales presentaban diversos defectos preexistentes conocidos: fisuras, agujeros, delaminación, ausencia de adherencia,



irregularidades geométricas. Para revelar estos defectos se indujeron tensiones de tipo térmicas al material. También se ensayó un recipiente de presión de aluminio bobinado con fibra de carbono y resina epoxi (COPV) con defectos de manufactura; la excitación utilizada fue presión interna. En todos estos materiales se buscó determinar los alcances y limitaciones de DS-SPS para las diversas configuraciones (pro y contras) probadas.

La implementación y análisis de dichas variantes, permitió determinar en una primera instancia cual es la más viable como opción de un posible prototipo para su posterior desarrollo. Un Shearografo basado en un interferómetro de Michelson (Figura 1a) da resultados aceptables que permite detectar la presencia de defectos en el interferograma en forma de líneas concéntricas representado el campo gradiente de deformaciones fuera de plano (Figura 1d). Pero a la hora de querer procesar los datos y determinar de forma cuantitativa el tamaño del defecto no es posible debido a la poca resolución espacial, así como la incapacidad de determinar f0 en el espectro de FT. En el caso de utilizar SSD (Figura 1b), se observa que del espectro de frecuencias se puede revelar mejor la f0 y procesarla para poder recomponer el defecto (en una etapa posterior); la mayor desventaja está asociada al procesamiento iterativo de los datos. Por último, se analizó la propuesta del Michelson modificado 4f (Figura 1c), de donde se pudo comprobar que la resolución espacial está directamente relacionada con la f0, así como con el tamaño del grano de Speckle. Aunque dicha configuración trajo como desventaja una pérdida de intensidad de iluminación.



Figura 1. Esquemas de DS propios adaptados de [2], [5] y [8] para las diversas configuraciones analizadas y resultados. (a) DS básico, (b) DS + SSD, (c) DS 4f y (d) Interferograma obtenido del objeto de referencia para deformaciones fuera de plano.

2. REFERENCIAS

1. D. Francis, R. P. Tatam, and R. M. Groves, "Shearography technology and applications: A review," Meas. Sci. Technol., vol. 21, no. 10, 2010, doi: 10.1088/0957-0233/21/10/102001.

2. W. Steinchen, G. Kupfer, P. MäcKel, and F. Vössing, "Determination of strain distribution by means of digital shearography," Meas. J. Int. Meas. Confed., vol. 26, no. 2, pp. 79–90, 1999, doi: 10.1016/S0263-2241(99)00008-1.

3. C. R. Romero Rosero y M. F. Ruiz Gale, "Método de Shearografía digital para evaluación de materiales. Técnicas: Portadora de fase y Phase shifting.," Informe técnico CNEA-ENDE No IN-13-E-079-IM/16, Buenos Aires, 2016.

4. C. R. Romero Rosero y M. F. Ruiz Gale, "Calibración de piezoeléctrico utilizando un interferómetro de Michelson," Informe técnico CNEA-ENDE No IN-13-E-012-IM/15, Buenos Aires, 2015.

5. A. Dávila, G. H. Kaufmann, and C. Pérez-López, "Transient deformation analysis by a carrier method of pulsed electronic speckle-shearing pattern interferometry," 1998.

6. R. A. Martínez-Celorio, A. Dávila, G. H. Kaufmann, and G. Mendiola, "Extension of the displacement measurement range for electronic speckle-shearing pattern interferometry using carrier fringes and a temporal-phase-unwrapping method Subject terms: shearing interferometry; spatial synchronous detection; temporal-phase unwrapping; speckle phenomena; optical metrology," 2000. [Online]. Available: http://spiedl.org/terms.

7. F. V. Díaz, G. H. Kaufmann, and G. E. Galizzi, "Determination of residual stresses using hole drilling and digital speckle pattern interferometry with automated data analysis," Opt. Lasers Eng., vol. 33, no. 1, pp. 39–48, 2000, doi: 10.1016/S0143-8166(00)00022-1.

8. X. Xie, L. Yang, N. Xu, and X. Chen, "Michelson interferometer based spatial phase shift shearography," Appl. Opt., vol. 52, no. 17, pp. 4063–4071, Jun. 2013, doi: 10.1364/AO.52.004063.

9. X. Xie et al., "Spatial Phase-Shift Digital Shearography for Out-of-Plane Deformation Measurement," SAE Int. J. Mater. Manuf., vol. 7, no. 2, pp. 402–405, Apr. 2014, doi: 10.4271/2014-01-0824.

10. X. Xie, X. Li, X. Chen, and L. Yang, "Review of recent developments of spatial phase-shift digital shearography," in International Conference on Experimental Mechanics 2014, Mar. 2015, vol. 9302, p. 93020E, doi: 10.1117/12.2075536.



Maria Sosa ⁽¹⁾, Vicente Salinas ⁽²⁾, Linton Carvajal ⁽¹⁾

⁽¹⁾Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Av. Ecuador 3735, Estación Central, Santiago 9170124, Chile.

⁽²⁾ Instituto de Ciencias Químicas aplicadas, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chile, Av. Pedro de Valdivia 641, Providencia, Santiago 7500138, Chile.

*Correo Electrónico: maria.sosa.o@usach.cl

1. RESUMEN

El ultrasonido ha sido reconocido como una técnica no destructiva para la inspección y caracterización de materiales. Mientras las técnicas acústicas lineales han permitido determinar grietas y características del orden de magnitud de la longitud de onda, las técnicas acústicas no lineales, por ser más sensibles a las características microestructurales, han probado con éxito que pueden ser herramientas para la caracterización de defectos como dislocaciones, microgrietas, precipitados, entre otros [1]. Por otro lado, el maclado por deformación es el segundo mecanismo más importante de deformación plástica después del deslizamiento de dislocaciones en metales FCC, por lo cual sería de gran utilidad poder detectar la evolución de este mecanismo de forma no destructiva.

En este trabajo se evalúa la respuesta de parámetros acústicos lineales y no lineales a cambios microestructurales generados a partir de la acción de los mecanismos de deformación existentes en un LatónCuZn30, el cual es conocido mayormente por experimentar el maclado por deformación. El material base es una plancha de latón CuZn30 previamente sometida a un tratamiento térmico de recocido a una temperatura de 550 °C por un tiempo de 30 minutos. El material base fue sometido a laminación en frío en un rango de 10% a 70% de reducciones de espesor, obteniendo ocho probetas, una para cada deformación aplicada. A cada probeta se le realizaron mediciones ultrasónicas lineales a través del método Pulso eco con el procedimiento presentado en [2], registrando la velocidad de propagación de ondas longitudinales (Figura 1a), ondas transversales, la birrefringencia y el coeficiente de Poisson. Posteriormente, se realizaron medidas acústicas para determinar el parámetro no lineal beta, a través del método de generación del segundo armónico [3] (Figura 1b).

De los resultados obtenidos se reporta una clara disminución en la velocidad de propagación de onda, alcanzando una disminución máxima de 0,9% a un 40% de reducción de espesor, atribuido principalmente al mecanismo de deformación plástica de deslizamiento de dislocaciones. Posterior a este rango de deformacion, el mecanismo de maclado se impone frente al deslizamiento, lo cual implica una reducción efectiva del tamaño de grano y se manifiesta con el aumento en la velocidad de propagación [4], incremento que se acentúa con la aparición de bandas de cizalle a mayores porcentajes de reducción de espesor. Por otra parte, el parámetro beta presenta un aumento que alcanza un 6,5 veces respecto del valor inicial, a la misma deformación de 40%, concordante con lo reportado por Espinoza et. al. [3]. A este porcentaje de reducción se produce un máximo de beta y un mínimo de la velocidad, lo que se le atribuye a la saturación y predominancia del maclado en este rango de deformación en frío [5]. Por otro lado, ambos parámetros presenta un aumento a un 70% de reducción de espesor, donde se conoce que el

mecanismo de deformacion predominante es el desarrollo de bandas de cizalle; para relacionar la tendencia de las medidas ultrasónicas con la microestructura, se requiere una caracterización destructiva complementaria para evaluar la evolución de la densidad de dislocaciones, densidad de maclas y bandas de cizalle generadas a lo largo del proceso de deformación, a fin de emitir un juicio sobre la sensibilidad de ambos parámetros frente a los mecanismos de deformación antes mencionados.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. a) Velocidad de propagación de onda longitudinal (vL) en m/s como función de la reducción de espesor por laminado en frío. b) Parámetro no lineal Beta (β) en m/V s como función de la reducción de espesor por laminado en frío.*

2. REFERENCIAS

1. Matlack, K. Kim, J. Jacobs, L. Qu, J. 2014. Review of Second Harmonic Generation Measurement Techniques for Material State Determination in Metals. J Nondestruct Eval.

2. Carvajal, L., Artigas, A., Monsalve, A., Vargas, Y., 2016. Acoustic Birefringence and Poisson's Ratio Determined by Ultrasound: Tools to Follow-Up Deformation by Cold Rolling and Recrystallization. Materials Research: 20(suppl 2), 304–310

3. Espinoza, C., Feliú, D., Aguilar, C., Espinoza-González, R., Lund, F., Salinas, V., & Mujica, N. 2018. Linear Versus Nonlinear Acoustic Probing of Plasticity in Metals: A Quantitative Assessment. Materials, 11(11), 2217. 13.

4. T. Jayakumar, A. Joseph, and Baldev Raj, Ultrasonic velocity measurements for estimation of grain size in austenitic stainlesssteel, Kalpakkam: Division for PIE and NDT Development, Indira Gandhi Centre for Atomic Research, 1995.

5. B. J. Duggan, M. Hatherly, W. B. Hutchinson, P. T. Wakefield. 1978. Deformation structures and textures in cold-rolled 70:30 brass. Metal Science.



CARACTERIZACION MAGNETICA DE LA TRANSFORMACION DE FASE AUSTENITA-MARTENSITA EN AISI 321

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Miriam R. Neyra Astudillo M. R^{.(1,2)} *, Martin P. Gómez^(1,3) y Juan Pardal⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Proyecto ICES, Gerencia Desarrollos Tecnológicos y Proyectos Especiales, Gerencia de Área Investigaciones y Aplicaciones No Nucleares, Centro Atómico Constituyentes, Av. G. Paz 1499, B1650LWP San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Departamento de Ing. Eléctrica, Fac. Reg. Delta, Universidad Tecnológica Nacional (UTN), San Martin 1171, B2804, Campana, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Grupo de Emisión Acústica, Departamento de Ing. Mecánica, Fac. Reg. Delta, UTN, San Martin 1171, B2804, Campana, Buenos Aires, Argentina.

⁽⁴⁾Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria 156 Sala 206 BI E, São Domingos Niterói RJ, Brasil.

*Correo Electrónico: neyra@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Los aceros inoxidables austeníticos (AIA) se usan ampliamente en aplicaciones de ingeniería que requieren buena resistencia a la corrosión, soldabilidad y propiedades mecánicas. La gran cantidad de elementos de aleación estabilizantes de austenita como Mn, Ni o N en concentraciones suficientes preserva la fase de austenita (fcc) a temperatura ambiente. Junto con su buena resistencia a la corrosión, este material tiene una alta ductilidad, alcanzando valores de deformación plástica superando aproximadamente un 50 %, lo que culmina en una alta aplicabilidad en procesos de conformación mecánica [1]. Los aceros inoxidables austeníticos son materiales de alta aleación y algunos de ellos son sensibles a las transformaciones de martensita inducidas por la deformación. La producción de componentes fabricados con aceros inoxidables austeníticos implica operaciones tecnológicas como conformado, mecanizado, soldadura, etc., que pueden alterar la microestructura de la austenita y/o iniciar la transformación de fase martensítica. La transformación es indeseable en términos de funcionalidad y operación de los componentes. Se han hecho diversos estudios y las técnicas magnéticas parecen proporcionar mediciones prometedoras para controlar este proceso, ya que la fase austenita no ferromagnética puede contrastarse fácilmente con la martensita ferromagnética [2]. El Ruido Magnético Barkhausen (RMB) y la Emisión Magneto Acústica (EMA), son técnicas magnéticas muy sensibles a la microestructura, a las tensiones residuales y a la deformación de los materiales ferromagnéticos. El RMB se origina por el cambio de posición de las Paredes de los Dominios Magnéticos (PDM) cuando se el material es sometido a un campo magnético variable producido a partir de una corriente eléctrica que oscila a baja frecuencia. Este movimiento produce principalmente dos respuestas tipo ruido, una magnética (RMB) detectable con una bobina colectora sobre la superficie del material y otra ondulatoria elástica que puede detectarse colocando un sensor receptor de ultrasonido (EMA) [3-6].

En este trabajo se estudia el fenómeno de la transformación martensítica por deformación en un acero inoxidable austenítico AISI 321 (no magnético) a partir del comportamiento magnético de la martensita que se produce durante el ensayo a partir del RMB y la EMA, dada la naturaleza magnética de esta nueva fase.

El objetivo de este análisis es relacionar el grado de respuesta del RMB y de la EMA con los distintos porcentajes de deformación plástica y la cantidad de fase martensítica transformada para el acero estudiado. Para esto, se ensayaron en una máquina de tracción uniaxial, con la que se realizaron diferentes grados de deformación. Este trabajo es la continuación del estudio de ensayos de tracción, hasta rotura, en probetas uniaxiales de acero inoxidable austenítico AISI



321, en las cuales, como consecuencia de la deformación, aparece una fase ferromagnética que produce RMB y EMA. Las mediciones se realizaron a diferentes cargas con el fin de observar cómo cambiaban las características de la señal de RMB y EMA.

Para el análisis se realizó un estudio temporal y frecuencial. El análisis de la función envolvente del RMB en función del tiempo mostrò un crecimiento en el ancho y la amplitud del pico con el aumento de la carga aplicada, es decir a medida que aumenta la transformación martensítica inducida por deformación, aumenta el RMB. Además, se observa que para deformación a mayores cargas el pico máximo del RMB se desplaza hacia tiempos menores ya que se necesita menos corriente de excitación para obtener un mayor RMB, dado que hay mayor cantidad de martensita. El análisis de la EMA a partir de la carga aplicada de 11 kN, se observa el mismo efecto que el RMB. Para cargas menores (cantidades menores de martensita) no se visualiza la EMA, probablemente debido a que es una técnica volumétrica y necesita mayor campo magnético de excitación para producir ondas elásticas con la energía suficiente para ser detectables. Para estudiar la distribución de la potencia de las señales en función de la frecuencia, se recurrió a un estimador del espectro de potencia. Los resultados mostraron que la potencia espectral aumenta con el incremento de la carga aplicada. Esta dependencia se mantiene prácticamente para todo el rango de frecuencias. Para el RMB en todos los casos el máximo se produce aproximadamente a 0,02 MHz y en la EMA el máximo se produce en 0,2 MHz. En la distribución de potencia de la EMA, los valores máximos de potencia son mayores que el RMB. Se complementa el análisis con la caracterización de la dureza y la microestructura.

Los resultados muestran que mediante el RMB y la EMA se estableció el comienzo de la transformación martensítica y su evolución con la carga aplicada. A mayor carga, mayor deformación y asociado a esto mayor cantidad de martensita. Esta tendencia es coincidente con los resultados de la potencia EMA, que será mayor en cuanto se produzca más martensita. En un similar análisis, el RMB resulto ser más sensible que la EMA, porque detectó a menores cargas la presencia de martensita.



Figura 1. Espectro de potencia de a) RMB y b) EMA para el AISI 321

2. REFERENCIAS

1. Garcia de Campos Victor Hugo, Caracterização e Monitoramento da Martensita Induzida por Deformação no Aço AISI 304L Através do Ruído Magnético de Barkhausen, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Mecânica, Brasil, 2019.

2. Neslušan, M.; Šugárová, J.; Haušild, P.; Minárik, P.; Čapek, J.; Jambor, M.; Šugár, P. BarkhausenEmisión de ruido en AISI 321 Acero austenítico originario de laMartensita inducida por deformaciónTransformación. Metales 2021, 11, 429.

3. Neyra Astudillo M. R., Caracterización de Materiales con Técnicas de Ruido Magnético Barkhausen y Emisión Magneto Acústica, Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín-Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina, 2018.

4. Stefanita C. G., From Bulk to Nano, The Many Sides of Magnetism, Springer Series in Materials Science, 2008.

5. Ahmadzade Beiraki E., Mazinani M. and Kashefi M., Examination of Barkhausen noise parameters for characterisation of strain-induced martensitic transformation in AISI 304 stainless steel, Insight, V. 58, No 6, 2016.

6. Talonen, J.; Aspegren, P.; Hannien, H. Comparison of different methods for measuring strain induced '- mattensite content in austenitic steels. Materials Science and Technology. Vol 20, 2004.

RUIDO MAGNETICO BARKHAUSEN EN ACEROS INOXIDABLES

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Miriam R. Neyra Astudillo^(1,2)*, José M. Iraeta⁽²⁾, Emanuel S. Geymonat⁽²⁾, Leandro A. Sciarretta⁽²⁾, María I. López Pumarega⁽¹⁾, Martin Gómez^(1,3).

⁽¹⁾ Proyecto ICES, Gerencia Desarrollos Tecnológicos y Proyectos Especiales, Gerencia de Área Investigaciones y Aplicaciones No Nucleares, Centro Atómico Constituyentes, Av. G. Paz 1499, B1650LWP San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Departamento de Ing. Eléctrica, Fac. Reg. Delta, Universidad Tecnológica Nacional (UTN), San Martin 1171, B2804, Campana, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Grupo de Emisión Acústica, Departamento de Ing. Mecánica, Fac. Reg. Delta, UTN, San Martin 1171, B2804, Campana, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: neyra@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

El acero es una aleación indispensable hoy en día ya que reúne características muy deseables como: resistencia, plasticidad y versatilidad. Su uso se centra en actividades cómo por ejemplo la construcción, el transporte, la generación de energía o las máquinas y herramientas, por lo que resulta esencial su caracterización para así, poder optimizar sus aplicaciones de acuerdo a su solicitación funcional y ambiental (corrosiva, magnética, calorífica, mecánica, etc.). Esta información será muy valiosa, ya que, bajo determinadas condiciones de trabajo, el material puede sufrir variaciones o alteraciones en su micro estructura que comprometan su integridad. En un material ferromagnético, los átomos se agrupan en zonas denominadas "dominios magnéticos" (DM). En cada uno de estos dominios (con dimensiones del orden de los µm) se tiene un determinado sentido de magnetización neta. La superficie que encierra esta zona se denomina "pared del dominio magnético" (PDM). Si se observara con gran resoluciónla curva del lazo de histéresis para un material ferromagnético, se podría comprobar que lo que aparece como una línea continua, en realidad está compuesta de pequeños incrementos discretos; éstos corresponden al movimiento repentino de las paredes de los dominios magnéticos [1]. Al magnetizar un material ferromagnético, se logra una determinada dirección de magnetización privilegiada, haciendo que el DM apropiado sea cada vez más grande, moviéndose sus paredes. Este movimiento produce principalmente dos respuestas tipo ruido, una magnética, el Ruido Magnético Barkhausen (RMB), detectable con una bobina colectora sobre la superficie del material, y otra ondulatoria elástica que puede detectarse colocando un sensor de Emisión Acústica, y es conocida como Emisión Magneto Acústica (EMA). El RMB y la EMA, son técnicas muy sensibles a la microestructura, a las tensiones residuales y a la deformación de los materiales ferromagnéticos [2-6]. En este trabajo se presentan los primeros avances del Proyecto de Investigación y Desarrollo (Código: MAUTNDE0007700, Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Delta): "Evaluación de la deformación plástica en aceros con técnicas magnéticas y acústicas". En este Proyecto se aplican y estudian, las técnicas de RMB y EMA, en probetas de diferentes materiales ferromagnéticos, a fin de poder vincular los resultados de dichas técnicas con la caracterización magnética y micro estructural, complementando el estudio magnético con mediciones de conductividad y con el ciclo de histéresis. En esta primera etapa del Proyecto sólo se aplica la técnica de RMB en placas de aceros inoxidables. Las mediciones se realizaron en las placas en su estado original, con el fin de observar cómo cambian las características de las señales de RMB en los materiales con diferente composición química y

estudiar la anisotropía magnética para verificar la dirección de laminación. Las muestras estudiadas son aceros inoxidables AISI: 409, 439, 441A, son en forma de placas rectangulares y sus dimensiones son de 157 mm x 125 mm x 0,5 mm. En la Tabla 1 se muestra la composición química indicada por el fabricante [7]. El análisis microestructural mostró una matriz ferrítica y granos recristalizados en forma equiaxial. Para los tres materiales, no se manifestó nítidamente la deformación producida por la laminación ya que no se ven granos alargados (Figura 1) [6]. En el estudio de la respuesta del RMB con el tamaño de grano mediante el análisis del valor cuadrático medio (RMS) (del inglés: "Root Mean Square"), se observó que el acero con menor tamaño de grano tiene menor amplitud. [6].

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Para analizar la anisotropía magnética se realizó el diagrama polar del valor RMS del RMB para cada acero inoxidable, revelándose una dirección de un eje de fácil magnetización (mayores valores de RMB) coincidente con la dirección de laminación (DL), corroborándose así la indicación del fabricante excepto para el 441A [2,6].

Elemento	C	Mn	SI	P	S	Cr	NI	N_2	Otros
4ISI 409	0.03	1.00	1,00	0.04	0,02	10,5 a 11,7	0,50	0,030	$6 (C+N_2) \le Ti \le 0.50$
AISI 439	0,03	1,00	1.00	0,04	0,03	17,0 a 19,0	0,50	0,030	$0,20 + 4(C + N_2) \le Ti + Nb \le 0,75$
AISI 441.A	0,03	1,00	1,00	0.04	0,015	17,5 a 18,5	0,50	0,030	$3C + 0.30 \le Nb \le 1.00$ $T_I = 0.10 a 0.60$

Tabla	1.	Compo	osición	química	de las	s muestras	en %	o peso	[7]].
--------------	----	-------	---------	---------	--------	------------	------	--------	-----	----



Figura 1. Fotografías de las miscroscopías ópticas de las probetas de los aceros inoxidables AISI a) 409, b) 439 y c) 441A. La flecha roja indica el sentido de laminación.

2. REFERENCIAS

1. Susana Magaly Parrilla Rubio, "Caracterización de las propiedades magnéticas de un material compuesto a base de resinas y polvo de hierro". Tesis de Maestría, Tecnológico Nacional de México, 2018.

2. Cullity B. D, Graham C. D., Introduction to Magnetic Materials, 2da Edition, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, United States, 2009.

3. Stefanita C. G., From Bulk to Nano. The Many Sides of Magnetism, Springer Series in Materials Science, 2008.

4. Campos, M F., Campos, M A., Landgraf, F J G., et al, "Anisotropy study of grain oriented steels with Magnetic Barkhausen Noise", Journal of Physics: Conference Series, v.303, pp. 1-6, 2011.

5. Caldas Morgan, M, Padovese L. R., Fast detection of the magnetic easy axis on steel sheet using the continuous rotational Barkhausen method, NDT & E International, V. 45, Issue 1, pp. 148-155, 2012.

6. M. R. Neyra Astudillo, "Caracterización de Materiales con Técnicas de Ruido Magnético Barkhausen y Emisión Magneto Acústica". Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales, Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín-Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina, 2018.

7. Carbó M. H., Aços inoxidáveis: aplicações e especificações, ArcelorMittal, 2008.



VARIACIÓN DE LA VELOCIDAD ULTRASONICA CON EL AUMENTO DE LA DUREZA

Marcio Vacca ⁽¹⁾, Pedro Fanella ⁽¹⁾, Lorena Segovia ⁽¹⁾, Juan M. Lorenz ⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Ensayos de Materiales (IEM), Facultad de Ingeniería (UdelaR), Julio Herrera y Reissig 565, 11300 Montevideo, Uruguay.

*Correo Electrónico (autor de contacto):mvacca@fing.edu.uy

1. RESUMEN

En la inspección de componentes por medio del Ensayo No Destructivo de Ultrasonido, uno de los pasos más importantes es la calibración del equipo lo cual puede llegar a definir la calidad y veracidad del ensayo. La velocidad de la propagación de las ondas ultrasónicas, característica de cada material o componente, es uno de los parámetros a setear en el momento de la calibración. Esta velocidad se puede ver afectada por cambios microestructurales.

En este trabajo se buscó determinar cómo varia la velocidad ultrasónica con el aumento o disminución de la dureza del material [1]. Como materia prima se utilizó un acero bonificado SAE 4340 con el cual se fabricaron 6 probetas. A estas se le realizaron diferentes tratamientos térmicos basados en las recomendaciones de las fichas técnicas del material [2] [3], los que se aprecian en la tabla 1.

Posteriormente a los tratamientos las muestras fueron mecanizadas y preparadas metalograficamente para poder realizar el análisis microestructural, medición de dureza HRc y medición de la velocidad ultrasónica.

Muestra	Tratamiento térmico	Dureza (HRc)	Velocidad US (m/s)
1	Recocido	< 20 (205 HB)	5910
2	Normalizado	33	5903
3	Temple en agua	56	5840
4	Temple en aceite	53	5841
5	Temple en agua + Revenido	40	5886
6	Temple en aceite + Revenido	39	5889

Tabla 1. Especificación de tratamientos térmicos con mediciones de dureza y velocidad.

De los resultados del ensayo de dureza y análisis microestructural se desprende el éxito de los tratamientos térmicos ya que las microestructuras y valores de dureza son los esperados.

Las mediciones ultrasónicas fueron realizadas con un equipo SIUI CTS-59 en conjunto con un palpador de ondas longitudinales de 5MHz de frecuencia.

A partir de la medición de la velocidad ultrasónica se observa que con el aumento de la dureza la velocidad disminuye o que para fases más duras en este material la velocidad de propagación de las ondas es más baja. Estos resultados se aprecien en la Figura 1.





Figura 1. Variación de la velocidad.

Dicha variación puede ocasionar errores en las medidas del ensayo, los mismos se cuantificaron a partir de la medición de espesor de las probetas 1 y 3 con las velocidades ultrasónicas cruzadas que estarían representado los casos más extremos o críticos. Los resultados de las mediciones presentan un error de 0,4 milímetros.

En base a los resultados mencionados anteriormente se puede destacar la importancia de realizar las calibraciones de los equipos con cuerpos de prueba o probetas totalmente representativas, lo que implica tener los mismos materiales o muy similares y particularmente en el mismo estado microestructural.

2. REFERENCIAS

1. Eduardo Gómez de León y Asociación Española de Ensayos No Destructivos. Ultrasonidos. Nivel II, volumen 1, 1er edición, 2 2017.

2. José Apraiz Barreiro, Tratamientos Térmicos de los Aceros, España, Octava edición 1984.

3. Instituto Argentino de Siderurgia, Aceros para construcciones Mecánicas, Argentina, Octubre 1981.



Natalia S. De Vincentis⁽¹⁾*, Martina C. Avalos⁽¹⁾, Raúl E. Bolmaro⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Física Rosario (IFIR), Universidad Nacional de Rosario, CONICET, Ocampo y Esmeralda, S2000FHP Rosario, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): devincentis@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

El uso de la difracción de electrones para el estudio microestructural de materiales lleva ya varias décadas de aplicación a través de las técnicas de microscopía electrónica de transmisión y de barrido. Con el tiempo, se ha incorporado la posibilidad de obtener orientaciones cristalinas en estos equipos a través de la difracción de electrones retrodifundidos (EBSD) [1]. Si bien esta técnica es muy usada en la actualidad tanto para el estudio orientacional local de un material como para la determinación y cuantificación de desorientaciones relativas, presenta dificultades para el análisis de estructuras del orden de decenas de nanómetros, lo que representara un límite para su resolución. Para sortear este obstáculo, hace aproximadamente una década se comenzó a implementar una configuración alternativa de esta técnica, que consiste en obtener e interpretar imágenes de Kikuchi de una muestra en un MEB, al igual que en EBSD, pero utilizando una geometría de trabajo similar a la de un TEM [2]. Esta técnica, llamada también Difracción de Kikuchi en Transmisión (TKD), permite reducir el volumen de interacción de los electrones y la muestra al usar una lámina delgada de la misma, permitiendo alcanzar una resolución de hasta 5-10 nm [3]. Esta aplicación no sólo permite identificar estas estructuras con mejor resolución que un MEB convencional, sino que además brinda la orientación cristalina punto a punto sobre una zona del material, permitiendo identificar granos, subgranos, bordes de desorientaciones e incluso calcular densidades de dislocaciones geométricamente necesarias (GNDs) [4]. Es por esto que TKD es considerada una técnica muy valiosa para el estudio de materiales con estructuras de granos y dominios de difracción nanométricos, como por ejemplo aquellos que resultan de procesos de deformación plástica severa.



Figura 1. a) Configuración experimental de trabajo en TKD y b) mapa de calidad de imagen (IQ) obtenida por esta técnica en una muestra de acero austenítico laminado en frío.



En el presente trabajo, se exploran las capacidades de la técnica de TKD para el estudio microestructural de un acero austenítico F138 laminado en frío hasta un 70% de reducción. Este material, de gran interés a nivel industrial, ya ha sido estudiado a partir de análisis de difracción de rayos X y de EBSD, observándose en él una estructura de granos nanométricos y de estructuras de dislocaciones de gran compacidad. A partir de los análisis de perfil de línea de difracción de rayos X se estimó un tamaño promedio de dominios de difracción de unos 20 nm, excediendo con este tamaño las capacidades de EBSD, que permite identificar adecuadamente estructuras de 50-70 nm aproximadamente. Es por este motivo que se recurrió al análisis de TKD, implementado en un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta E, con cañón emisor de campo y detector de EBSD, y un portamuestras de TEM para trabajar con las láminas delgadas. Además de los dominios de difracción de bordes de desorientaciones y la estimación de densidad de GNDs. Al correlacionar esta información con los datos adquiridos mediante otras técnicas, se logró un conocimiento profundo del proceso de deformación atravesado por el material estudiado.

2. REFERENCIAS

1. Schwartz, A.J., Kumar, M., Adams, B.L., Field, D.P., Electron Backscatter Diffraction in materials science, 2nd Ed., Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2000.

2. Keller, R.R., Geiss, R.H., Transmission EBSD from 10 nm domains in a scanning electron microscope. Journal of Microscopy, 2012. 245(3): p. 245-251.

3. Brodusch, N., Demers, H., Gauvin, R., Nanometres-resolution Kikuchi patterns from materials science specimens with transmission electron forward scatter diffraction in the scanning electron microscope. Journal of Microscopy, 2013. 250(1): p. 1-14.

4. Liang, X.Z., Dodge, M.F., Jiang, J., Dong, H.B., Using transmission Kikuchi diffraction in a scanning electron microscope to quantify geometrically necessary dislocation density at the nanoscale. Ultramicroscopy, 2019. 197: p. 39-45.



R. Pinzón¹⁴*, D.R. Tramontina⁵, O.R. Deluigi⁵, J. Rojas-Nunez^{6,8}, F.J. Valencia⁷, S.E. Baltazar^{6,8}, R.I. Gonzalez^{8,9}, E.M. Bringa^{5,9}

¹Universidad Tecnológica de Panamá (UTP) - Centro de Investigaciones Hidráulicas e Hidrotécnicas (CIHH), República de Panamá.

²Sistema Nacional de Investigación (SNI-SENACYT), República de Panamá.

³Grupo CIHH del HPC-Cluster-Iberogun, República de Panamá.

⁴Centro de Estudios Multidisciplinarios de Ingeniería Ciencias y Tecnología (CEMCIT-AIP), El Dorado, República de

Panamá.

⁵CONICET and Facultad de Ingeniería - Universidad de Mendoza, Mendoza, 5500, Argentina.

⁶Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.

⁷DAiTA Lab, Universidad Mayor de Chile, Providencia, Chile.

⁸Center for the Development of Nanoscience and Nanotechnology (CEDENNA), Chile.

[°]Centro de Nanotecnología Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Mayor de Chile, Santiago, Chile 8580745.

*Correo Electrónico (autor de contacto): reinhardt.pinzon@utp.ac.pa

1. RESUMEN

Presentamos simulaciones de dinámica molecular (molecular dynamics, MD) sobre daño por radiación en nanopartículas bimetálicas tipo Core-Shell (CSNP). La CSNP incluye un núcleo de Fe (bcc), recubierto con una capa de Cu (fcc) y se emplea una nanopartícula (NP) de Fe puro para contraste. Se emplearon varias energías de hasta 10 keV utilizando el método Primary Knock-on Atom (PKA). Los resultados muestran defectos puntuales, sin formación de clusters más allá de di-vacancias, a diferencia de lo observado en materiales "bulk". Las simulaciones de bombardeo acumulativo con PKAs de 5 keV muestran el mismo comportamiento, también con menos defectos que en el caso bulk.

La interfaz core-shell y el shell pueden actuar como sumideros de defectos, absorbiendo el daño inducido porradiación y por lo tanto, el número final de defectos en el núcleo es significativamente menor que en el caso NP. Además, la capa de Cu disminuye sustancialmente el número de átomos evectados de Fe, actuando como una barrera. Estructuralmente, el shell de Cu responde a la tensión generada por las cascadas de colisión mediante acumulación de defectos puntuales minimizando el daño en el núcleo. Comparamos nuestros resultados de MD con simulaciones de Monte Carlo usando el método de Aproximación por Colisiones Binarias (Binary Collision Approximation, BCA) implementado en SRIM, para la irradiación de una película delgada amorfa tricapa con un espesor análogo al diámetro de la CSNP y una de tipo monocapa, emulando la NP. BCA no modela la recombinación de defectos, por lo que el número de pares de Frenkel es significativamente mayor al observado con técnicas MD, como es de esperarse. BCA también subestima el sputtering, lo que también se espera dado que se ha simulado radiación con incidencia normal. De acuerdo con nuestras simulaciones, esta clase de nanomaterial podría ser adecuada para desarrollar nuevos recubrimientos resistentes a la radiación, componentes nanoestructurados y escudos para su uso en entornos extremos, por ejemplo, en aplicaciones de energía nuclear, astrofísica y radiomedicina. Resultados preliminares sobre NP metálicas con un shell de oxido también seran discutidos.

1. Métodos Se han llevado a cabo simulaciones de dinámica molecular con el código LAMMPS [Plimpton1995] utilizando el conjunto microcanónico para una temperatura inicial de 10 K. Las interacciones atómicas se definen mediante un potencial interatómico del método de átomos integrados multicomponentes (EAM) de Bonny et al. [Bonny2009], que se ha desarrollado específicamente para modelar con precisión la evolución de la microestructura durante la irradiación. Un potencial ZBL [Ziegler1985] se empalmó suavemente al potencial de par EAM



para distancias entre 0,1 nm y 0,2 nm, como se hace habitualmente [Stoller2016, Byggmästar2018], para evitar cambios en las propiedades de equilibrio.

2. Resultados Las cascadas en el NP conducen a la formación de defectos. La figura 1 muestra un par de casos típicos, que también indican secuencias de colisión con líneas, donde los iones energéticos abandonan el NP. La fila de la imagen superior corresponde a las colisiones realizadas en el CSNP, mientras que la inferior es para los casos de NP puro. Los átomos superficiales han sido reemplazados por una malla azul para el Fe NP y la interfase Fe-Cu, y verde para la superficie externa del CSNP. Se aplicó un filtro de Wigner-Seitz para mostrar la evolución de las cascadas donde también se incluyeron caminos para la progresión de átomos defectuosos. La tabla 1 contiene información de FP de MD, BCA y el modelo arc-dpa [Nordlund2018a] para irradiación masiva. Los resultados de MD en la Tabla 1 son mucho más altos que las estimaciones del modelo arc-dpa, ~18.15 FP. Björkas y Nordlund determinaron un valor de ~15 FP usando el potencial de Ackland-Mendelev-Srolovitz [Björkas2007], que también se usa para el ajuste del modelo arc-dpa junto con otros potenciales de Fe. Se espera que los resultados de BCA sean significativamente mayores y deben compararse con Fpmax.



Figura 1. *PKA* (amarillo) sputtered desde el CSNP (arriba) y el Fe NP único (abajo) de los marcos iniciales seleccionados. Se muestran la superficie exterior del núcleo de Fe (azul) y la superficie exterior de la cubierta de Cu (verde).

Frenkel Pares					
	Fe (NP)	CSNP			
ARC-DPA	18.15				
MD	29.23±2.7	24.23±2.2			
MD-peak	52.3±4.7 (0.35 ps)	5346 (0.55 ps)			
BCA	72.3±0.1	78.1±0.1			

Tabla 1. Pares de Frenkel del modelo ARC-DPA, MD y Monte Carlo BCA. Los datos de MD corresponden a los pares de frenkel sobrevivientes (NFP) en el Fe NP y el CSNP. También se detalla el daño máximo de los cálculos MD. Los datos de BCA corresponden a películas delgadas de Fe y Cu-Fe-Cu.

2. REFERENCIAS

1. S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, J. Comp. Phys. 117 (1995) 1. https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039

2. G. Bonny, R.C. Pasianot, N. Castin, and L. Malerba, Ternary Fe-Cu-Ni many-body potential to model reactor pressure vessel steels: First validation by simulated thermal annealing, Philos. Mag., 89 (2009) 3531. https://doi.org/10.1080/14786430903299824

3. J.Ziegler, J.Biersack, The stopping and range of ions in matter. Treatise on heavy-ion science, Springer, Boston, (1985) 93. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3

4. Stoller2016] R.E.Stoller, A.Caro et al., Impact of short-range forces on defect production from high-energy collisions. J. Chem Theor. & Comp. 12 (2016) 2871. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b01194

5. J.Byggmästar, F.Granberg, K.Nordlund, Effects of the short-range repulsive potential on cascade damage in iron, J. Nucl. Mat. 508 (2018) 530.

6. K.Nordlund, S.Zinkle et al., Improving atomic displacement and replacement calculations with physically realistic damage models, Nat. Comm. 9 (2018) 1084.

7. C.Björkas, K.Nordlund, Comparative study of cascade damage in Fe simulated with recent potentials, Nucl. Instrum. & Met. Phys. Res. B 259 (2007) 853. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.03.076



C

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Alexander Barrera^{(1)*}, Griselda García⁽¹⁾, Isabel Arias⁽¹⁾, Carlos Espinoza⁽¹⁾, Esteban Ramos-Moore⁽¹⁾

1) Instituto de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile.

*Correo Electrónico (Alexander Barrera): arbarrera@uc.cl

1. RESUMEN

Dentro del marco del estudio de los recubrimientos empleados en herramientas de corte industrial, y en particular, de las películas delgadas de Ti(C,N) sintetizadas mediante deposición química de vapor, se requieren nuevos conocimientos para estimar y controlar los efectos de tensiones debido a diversos factores [1]. Los principales factores que afectan al desempeño y duración del material en términos de tensiones están asociados a diferencias de las constantes térmicas y elásticas de los distintos materiales que se utilizan en los sistemas de recubrimientos [2]. El Ti(C,N) puede estar compuesto por distintas concentraciones de carbono y nitrógeno, dependiendo de las condiciones de síntesis [3], presentando cambios significativos de sus propiedades térmicas y elásticas en función de las concentraciones relativas. En la literatura existen divergencias sobre los valores de las constantes elásticas y térmicas, tanto entre trabajos experimentales, como teóricos, impidiendo así comparar distintos trabajos y discriminar sobre las verdaderas características de los recubrimientos de Ti(C,N).

Con el fin de comprender el comportamiento termo-mecánico y extraer constantes térmicas y elásticas referenciales del Ti(C,N), este trabajo implementa simulaciones de dinámica molecular mediante el software LAMMPS [4], tanto en sistemas de TiC y TiN, como sistemas de mezcla del estilo TiCxN1-x. Cada uno de estos sistemas requiere potenciales que puedan representar la interacción entre los átomos. En la fase exploratoria de este trabajo encontramos que no existía un potencial que describiera las interacciones entre los átomos de carbono y nitrógeno, en presencia del Ti. Hasta la fecha existen potenciales optimizados para el TiC y TiN por separado: COMB3[5][6] y MEAM [7], respectivamente. En este trabajo presenta el desarrollo de un nuevo potencial que permite representar eficientemente el sistema Ti(C,N) para cualquier concentración de carbono y nitrógeno. Los resultados de las simulaciones son comparados con datos experimentales medidos con difracción de rayos X en función de la temperatura.

Este trabajo permite comprender de mejor manera el comportamiento térmico y mecánico de sistemas de recubrimientos que utilizan Ti(C,N), ayudando así el desarrollo de nuevo conocimiento relevante para la optimización de herramientas de corte.



Figura 1. Izquierda: Celda de simulación de estructura de Ti(C,N) con condiciones de borde periódicas, posiciones del Ti en gris, N en azul y C en negro. Derecha: Expansión térmica del parámetro de red de los sistemas TiC y TiN simulada con potenciales MEAM y COMB, en comparación con datos experimentales medidos con difracción de rayos X.

2. REFERENCIAS

1. Abadias, G. et al., Review Article: Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects., Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 36(2), 2018

2. Scholl, M., Abrasive wear of titanium nitride coatings. Wear, 203-204, 57-64, 1997.

3. Ramos-Moore, E. et al., Investigations on Thermal Stresses of a Graded Ti(C,N) Coating Deposited on WC-Co Hardmetal. Advanced Materials Research, 996, 848–854, 1997.

4. Thompson, A. P. et al, LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. Comp. Phys. Comm. 271, 108171, 2022.

5. Liang, T. et al., Properties of Ti/TiC Interfaces from Molecular Dynamics Simulations. The Journal of Physical Chemistry C, 120(23), 12530–12538, 2016.

6. Cheng, Y.-T. et al., A charge optimized many-body potential for titanium nitride (TiN). Journal of Physics: Condensed Matter, 26(26), 265004, 2014.

7. Kim, Y.-M. & Lee, B.-J., Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Ti–C and Ti–N binary systems. Acta Materialia, 56(14), 3481–3489, 2008.

HEAPS: INTERFAZ GRÁFICA PARA EL DISEÑO Y EXPLORACIÓN DE ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Pablo Martin S-L⁽¹⁾*, Claudio Madrid C. ⁽²⁾, Camilo Cáceres N. ⁽²⁾, Nicolás Araya R. ⁽³⁾, Claudio Aguilar R.⁽²⁾, J. M. Cabrera ⁽⁴⁾

(1) Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Politécnica de Cataluña-BarcelonaTech, Barcelona, Saín

(2) Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile.
 (3) Departamento de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

(4) Fundació Centre CIM-UPC, Barcelona, Spain

*Correo Electrónico (autor de contacto): pablo.martin.saint-laurence@upc.edu

1. RESUMEN

Las aleaciones de alta entropía, a diferencia de las aleaciones tradicionales, son materiales compuestos con al menos 5 elementos principales, mezclados en una proporción de 5 a 35% atómico, por lo que no existe un único elemento que cumpla el rol de solvente [1]. Propuestas independientemente por Cantor et al.[2] y Yeh et al. [1] a comienzos del siglo XXI, en estas aleaciones el efecto de alta entropía se produce por la mezcla de muchos elementos (>3) en una cantidad equiatómica o cercana a la equiatimicidad, lo que puede resultar en una elevada entropía configuracional (Δ S^m) capaz de minimizar suficientemente la energía libre de Gibbs de la mezcla y estabilizar una solución sólida por sobre otras fases que compiten por formarse (fases intermedias, compuestos intermetálicos)[1].

En la práctica, se han reportado aleaciones con un ordenamiento cristalino de tipo solución sólida monofásica desordenada, ordenada FCC, BCC o HCP o con la presencia de compuestos ordenados o intermetálicos como las fases Laves, C36, sigma, entre otras [3]–[7]. Interesantes propiedades de aspecto ingenieril surgen de la gran cantidad de combinaciones microestructurales y de constituyentes que pueden formar estos materiales, tales como su resistencia a la corrosión y oxidación [8], capacidad de almacenamiento de hidrógeno [9], etc. No obstante, la exploración del efecto composicional sobre la microestructura y constituyentes formados se convierte en una tarea poco práctica y consumidora de tiempo, por lo que se deben establecer lineamientos que permitan predecir efectivamente las fases que formarán las aleaciones. Basados en las reglas de Hume-Rothery para la predicción de solución sólida en sistemas binarios, Zhang y Zhou [10] fueron pioneros en plantear parámetros semi-empíricos para identificar efectivamente las regiones de estabilidad de la solución sólida, compuestos intermetálicos y metales vítreos.

Desde allí, diversos criterios semi empíricos han sido planteados hasta la fecha, no obstante, la efectividad en la predicción es relativamente baja según lo reportado por Tsai et al. [11] y Li et al.[12]. A pesar de lo anterior, diversos autores han presentado algoritmos de Machine-Learning utilizando precisamente los criterios semi-empíricos, propiedades físicas y una mayor cantidad de información empírica y simulada [13]. Presentando resultados bastantes prometedores y con tasas de eficacia sobre el 90% [14], determinándose que el uso simultáneo de parámetros físicos y semi-empíricos permite predecir satisfactoriamente la formación de fases en aleaciones de alta entropía.

En base a los antecedentes presentados, se desarrolló el software HEAPS como una herramienta computacional, gratuita y con interfaz gráfica amigable con el usuario, que permite explorar y diseñar una gran cantidad de aleaciones de alta entropía, utilizando conjuntamente los parámetros físicos, semi-empíricos y los diferentes valores límites propuestos en literatura. El software puede ser utilizado en combinación con la metodología CALPHAD o de Machine-



Learning, y como es una herramienta de código abierto, el usuario puede actualizar la base de datos, pudiendo incorporar nuevos parámetros o criterios que permitan avanzar en el campo de investigación de las aleaciones de alta entropía.

La versión actual del software es capaz de calcular 30 parámetros físicos y semi-empíricos, y evaluar 19 criterios propuestos para predecir la estructura cristalina, microestructura, formación de fases e incluso las propiedades mecánicas de este tipo de aleaciones. Pudiendo predecir eficazmente la formación y/o ausencia de compuestos intermetálicos, al igual que explorar dentro de un gran número de aleaciones, con la finalidad de determinar aquellas que cumplan con alguna característica en particular establecida por el usuario.



Figura 1. Interfaz gráfica del software HEAPS, a) Modo de cálculo, b) Selección de elementos constituyentes, c) Reglas de composición, d) Temperatura de evaluación, e) Opciones de restricción, g) Tabla de resultados, h) Opción exportar, i) Opción importar.

2. REFERENCIAS

[1] J. W. Yeh et al., "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes," Adv. Eng. Mater., vol. 6, no. 5, pp. 299–303, 2004, doi: 10.1002/adem.200300567.

[2] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys," Mater. Sci. Eng. A, vol. 375–377, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 213–218, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.

[3] W. Steurer, "Single-phase high-entropy alloys – A critical update," Mater. Charact., vol. 162, no. October 2019, p. 110179, 2020, doi: 10.1016/j.matchar.2020.110179.

[4] S. Gorsse, J. P. Couzinié, and D. B. Miracle, "From high-entropy alloys to complex concentrated alloys," Comptes Rendus Phys., vol. 19, no. 8, pp. 721–736, 2018, doi: 10.1016/j.crhy.2018.09.004.

[5] J. P. Couzinié et al., "Microstructure of a near-equimolar refractory high-entropy alloy," Mater. Lett., vol. 126, pp. 285–287, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.04.062.

[6] V. H. Hammond, M. A. Atwater, K. A. Darling, and H. Q. Nguyen, "Equal-Channel Angular Extrusion of a Low-Density High-Entropy Alloy Produced by High-Energy Cryogenic Mechanical Alloying," vol. 66, no. 10, pp. 2021–2029, 2021, doi: 10.1007/s11837-014-1113-x.

[7] M. H. Tsai, R. C. Tsai, T. Chang, and W. F. Huang, "Intermetallic phases in high-entropy alloys: Statistical analysis of their prevalence and structural inheritance," Metals (Basel)., vol. 9, no. 2, pp. 1–18, 2019, doi: 10.3390/met9020247.

[8] Y. kui CAO, Y. LIU, B. LIU, W. dong ZHANG, J. wen WANG, and M. DU, "Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys," Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed., vol. 29, no. 7, pp. 1476–1483, 2019, doi: 10.1016/S1003-6326(19)65054-5.

[9] S. K. Chen, P. H. Lee, H. Lee, and H. T. Su, "Hydrogen storage of C14-CruFevMnwTixVyZrz alloys," Mater. Chem. Phys., vol. 210, pp. 336–347, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.08.008.

[10] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, "Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys," Adv. Eng. Mater., vol. 10, no. 6, pp. 534–538, 2008, doi: 10.1002/adem.200700240.

[11] M. H. Tsai, J. H. Li, A. C. Fan, and P. H. Tsai, "Incorrect predictions of simple solid solution high entropy alloys: Cause and possible solution," Scr. Mater., vol. 127, pp. 6–9, 2017, doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.08.024.

[12] J. H. Li and M. H. Tsai, "Theories for predicting simple solid solution high-entropy alloys: Classification, accuracy, and important factors impacting accuracy," Scr. Mater., vol. 188, pp. 80–87, 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.06.064.

[13] R. Li, L. Xie, W. Y. Wang, P. K. Liaw, and Y. Zhang, "High-Throughput Calculations for High-Entropy Alloys: A Brief Review," Front. Mater., vol. 7, no. September, pp. 1–12, 2020, doi: 10.3389/fmats.2020.00290.

[14] R. Machaka, "Machine learning-based prediction of phases in high-entropy alloys," Comput. Mater. Sci., vol. 188, no. June 2020, p. 110244, 2021, doi: 10.1016/j.commatsci.2020.110244.



Cristian Martinez⁽¹⁾

⁽¹⁾UNIDEF, MINDEF, CONICET, Departamento de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF, J.B. de La Salle 4397, 1603 Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires.

*Correo Electrónico (autor de contacto): cristian.martinez.setevich@gmail.com

1. RESUMEN

Las celdas de combustible de óxido solido son dispositivos de conversión de energía que trabajan a elevada temperatura y son muy prometedores debido a su alta eficiencia y flexibilidad de combustibles. El rendimiento de una celda de óxido solido está determinado por la suma de las resistencias asociada a cada componente. La resistencia de los electrodos puede ser dominante y mejoras significantes pueden realizarse minimizando este componente. En los electrodos es deseable una alta conductividad electrónica e iónica, suficiente porosidad para la difusión de la fase gaseosa, gran actividad electroquímica para la reacción de reducción del oxígeno (ORR) y la oxidación de los combustibles en el cátodo y el ánodo, respectivamente [1].

En el último tiempo muchos estudios se han enfocado en el desarrollo de los electrodos compuestos del tipo infiltrados que consisten de un esqueleto poroso, generalmente del material del electrolito, calcinado a alta temperatura (900-1500 °C) para obtener una resistencia mecánica adecuada. En el esqueleto se infiltra una solución con los precursores que conforman el material electro-catalítico, que luego es calcinado a una temperatura más baja que la utilizada en el esqueleto (400-1000 °C). Este proceso permite obtener partículas del material electro-catalítico de menor tamaño y aumentar la longitud de puntos de triple frontera (LTPB) respecto a un electrodo compuesto.

Enormes avances se han realizado en el modelado numérico, analítico y experimental de SOFCs. Un modelo preciso de SOFC es dependiente sobre la comprensión de los fenómenos que ocurren en la celda. Los fenómenos físicos y electroquímicos, además del gran número de variables implicadas hacen imposible desarrollar un método analítico para la simulación de SOFCs. Más aun con el avance de las técnicas de microscopias como focused ion beam-scanning electron microscopy (FIB-SEM) o la tomografía de X-ray se puede cuantificar la microestructura del electrodo [2]. Los algoritmos desarrollados en el modelado de SOFC pueden combinarse con los datos obtenidos de la microscopia para obtener parámetros de interés como son la porosidad, el tamaño y la distribución de partículas o la longitud de TPB entre otros [3].

Por otro lado, existen las simulaciones en donde los electrodos infiltrados pueden representarse utilizando el método de elementos finitos [4][5], tecnicas de simulación estocásticas de Monte-Carlo [6] [7] o el empaquetamiento de esferas aleatorias [8][9][10][11]. Estas representaciones deben tener en cuenta los parámetros y las variables que caracterizan la geometría del electrodo. En ese sentido, son de importancia las proporciones de las distintas fases, los tamaños de partículas del esqueleto y el material infiltrados, el tamaño de los poros, la forma en la que se construye el esqueleto y la manera en que se infiltra. Modelos tridimensionales basado en red de resistencias donde cada nodo de la red representa en forma aleatoria un conductor iónico, electrónico o la fase gaseosa fueron propuestos primeramente por Sunde et. al. y Abel et. al. para el cálculo de conductividades y resistencia de polarización [6] [7]. Ambos autores encontraron



buena similitud con los resultados experimentales cuando el proceso de transferencia de carga es el limitante de la reacción en el electrodo. Existen simulaciones de electrodos compuesto en 3D o electrodos infiltrados en 2D incluyendo la transferencia de carga que lograron representar el comportamiento experimental correctamente [6][5][8]. En este trabajo nos proponemos realizar un estudio sobre la simulación de electrodos infiltrados en 3D que tenga en cuenta el proceso de transferencia de carga mediante red de resistencias. El análisis se centrará en el cómputo de la resistencia de polarización (Rp) en función de los parámetros que caracterizan al electrodo infiltrado como son el espesor, el tamaño de partículas, la porocidad, las proporciones de las distintas fases y las distintas conductividades de los materiales y la transferencia de carga. Además, se analizará el computo de LTPB y la percolación de las fases.

2. REFERENCIAS

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," J. Am. Ceram. Soc., vol. 76, no. 3, pp. 563-588, 1993, doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x.

2. J. R. Wilson et al., "Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode," Nat. Mater., vol. 5, no. 7, pp. 541–544, 2006, doi: 10.1038/nmat1668.

3. D. Roussel, A. Lichtner, D. Jauffrès, R. K. Bordia, and C. L. Martin, "Effective transport properties of 3D multi-component microstructures with interface resistance," Comput. Mater. Sci., vol. 96, no. PA, pp. 277-283, 2015, doi: 10.1016/j.commatsci.2014.09.027.

4. A. V. V. Cameron W. Tanner, Kuan-Zong Fung, "The Effect of Porous Composite Electrode Structure on Solid Oxide Fuel Cell Performance (i,"no. 1, pp. 21-30, 1997.

5. J. D. Nicholas and S. A. Barnett, "Finite Element Modeling of Idealized Infiltrated Composite Solid Oxide Fuel Cell Cathodes," J. Electrochem. Soc., vol. 156, no. 4, pp. B458–B464, 2009, doi:10.1149/1.3076133.

6. J. Abel, A. A. Kornyshev, and W. Lehnert, "Correlated resistor network study of porous solid oxide fuel cell anodes," J. Electrochem. Soc., vol. 144, no. 12, pp. 4253-4259, 1997, doi: 10.1149/1.1838174.

7. S. Sunde, "Calculation of Conductivity and Polarization Resistance of Composite SOFC Electrodes from Random Resistor Networks," J. Electrochem. Soc., vol. 142, no. 4, pp. L50–L52, 1995, doi:10.1149/1.2044179.

8. L. C. R. Schneider, C. L. Martin, Y. Bultel, D. Bouvard, and E. Siebert, "Discrete modelling of the electrochemical performance of SOFC electrodes," Electrochim. Acta, vol. 52, no. 1, pp. 314-324, 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.05.018.

9. L. C. R. Schneider, C. L. Martin, Y. Bultel, L. Dessemond, and D. Bouvard, "Percolation effects in functionally graded SOFC electrodes," Electrochim. Acta, vol. 52, no. 9, pp. 3190–3198, 2007, doi:10.1016/j.electacta.2006.09.071. 10. A. Bertei, J. G. Pharoah, D. A. W. Gawel, and C. Nicolella, "A particle-based model for effective properties in infiltrated solid

oxide fuel cell electrodes," J. Electrochem. Soc., vol. 161, no. 12, pp.F1243-F1253, 2014, doi: 10.1149/2.0931412 jes.

11. A. Abbaspour, J.-L. Luo, and K. Nandakumar, "Three-dimensional random resistor-network model for solid oxide fuel cell composite electrodes," Electrochim. Acta, vol. 55, no. 12, pp. 3944–3950,2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.02



Camila Quintana ⁽¹⁾ *, Federico Rueda ⁽²⁾, Fabricio Pietrani ⁽²⁾, Sergio Conte ⁽²⁾, Patricia Frontini⁽²⁾

⁽¹⁾ Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería, Av. Juan B. Justo 4302, B7600 Mar del Plata, Argentina
⁽²⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): cquintana@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La configuración óptima de los parámetros del proceso de moldeo por inyección de polímeros termoplásticos es crucial para obtener piezas de calidad y reducir los tiempos de producción. En general, en la práctica industrial, esta tarea se realiza de acuerdo a costosas y laboriosas metodologías de prueba y error. Las alternativas clásicas son simulaciones numéricamente muy costosas o modelos analíticos muy limitados debido a la suposiciones y simplificaciones que implican [1,2]. En ambos casos, la validez de estos resultados depende de una adecuada y rigurosa caracterización reológica de los materiales y de usuarios experimentados para poder interpretar la información obtenida. Para dar solución a los problemas mencionados anteriormente, en los últimos años comenzaron a explorarse como alternativa las técnicas basadas en inteligencia artificial (IA) [3-6]. Las redes neuronales artificiales (RNA) tienen la habilidad de transformar complejos problemas no lineales en estructuras simplificadas de caja negra capaces de predecir el conjunto de instancias previamente aprendidas. Es por esto que son de particular interés en el proceso de moldeo por inyección donde hay un gran número de variables de procesamiento involucradas que interaccionan entre sí de manera no lineal influyendo en la calidad de la pieza obtenida y en la eficiencia del proceso (problema multidimensional y multiobjetivo). Teniendo en cuenta lo anterior, el propósito de este trabajo es evaluar el uso de información de procesamiento relevante para entrenar una RNA que aprenda la compleja relación entre las variables de procesamiento, sus distintas combinaciones y los defectos que se producen durante la invección de una pieza. El objetivo posterior es aplicar esta herramienta en la predicción de una ventana de procesamiento estrecha, es decir, en la determinación de los rangos de las variables de procesamiento dentro de los cuales la pieza estará libre de defectos, de manera rápida y accesible y sin tener que recurrir a los esquemas tradicionales.

Específicamente, se realizó una serie de experimentos de inyección, alterando sistemáticamente en un rango significativo las variables de procesamiento más relevantes. Se registró para cada condición de procesamiento el o los tipos de defectos de inyección que se observaron, y se pesó cada pieza para cuantificar la magnitud del defecto y la repetitividad de los experimentos. Se seleccionó para este estudio una pieza de geometría compleja: la misma es de espesor grueso, posee cambios de espesor, filetes delgados y es esbelta. El material inyectado fue Polietileno (PE), grado DOWLEX[™] IP-20. La red neuronal fue programada en Python, utilizando las librerías Keras y tensorflow. Las entradas de la red fueron las siguientes: i) Tm: temperatura del molde, ii) Tf: temperatura del polímero fundido, iii) Pi: presión de inyección, iv) ti: tiempo de inyección, v) Ps: presión sostenida, vi) ts: tiempo de aplicación de la presión sostenida, vii) vi:

velocidad de inyección y viii) Te: temperatura de enfriamiento. Las salidas de la red fueron: i) w: peso de la pieza y la presencia o no de los siguientes defectos: ii) llenado incompleto, iii) sobrellenado, iv) marcas de hundimiento o rechupes, v) líneas de flujo, vi) burbujas, vii) delaminación superficial, viii) alabeo y iv) tapón en la boquilla de inyección. Se realizaron un total de 160 experimentos, como resultado de variar y combinar sistemáticamente (con sus réplicas correspondientes) las variables de inyección en los siguientes niveles: Tm: 25 y 40°C; Tf: 150 y 180°C; Pi: 30, 56, 70 y 80 MPa; ti: 0.1, 0.5, 1.18, 2 y 5s; Ps: 10, 22 y 80 MPa; ts: 0.3, 0.75 y 6s; vi: 5, 15, 33 y 80%; Te: 25 y 40s. Los experimentos permitieron barrer todo el espectro de defectos de inyección para brindar a la red información significativa respecto a la influencia de las variables de procesamiento y su interacción en la calidad de las piezas inyectadas. En la Figura 1 se puede observar la una distribución de los pesos obtenidos en cada experimento.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. Distribución de pesos obtenida de los experimentos

2. REFERENCIAS

1. Fernandes C., Pontes A.J., Viana J.C., Cunha A. (2016). Modeling and Optimization of the Injection- Molding Process: A Review. Advances in Polymer Technology, Vol. 00, No. 0, DOI 10.1002/adv.21683

2. Quintana M.C. (2018). Análisis de la distribución de la orientación de fibras discontinuas en piezas de matriz termoplástica fabricadas mediante moldeo por inyección: evaluación experimental y simulación 3D. Universidad Nacional de Mar del Plata. Facultad de Ingeniería. Tesis Doctoral.

3. Harris A. (2021). IA en la fabricación: su empleo e importancia en las fábricas del futuro. En sitio web:https://redshift.autodesk.es/ia-en-fabricacion/.

4. Mok S. L., Kwong C. K. y Lau W. S. (2001). A Hybrid Neural Network and Genetic Algorithm Approach to the Determination of Initial Process Parameters for Injection Moulding. Int J Adv Manuf Technol, 18:404–409.

5. Shi F., Lou Z. L., Lu J. G. y Zhang Y. Q. (2003). Optimisation of Plastic Injection Moulding Process with Soft Computing. Int J Adv Manuf Technol (2003) 21:656–661.

6. Feng O. y Zhou X. (2018). Automated and robust multi-objective optimal design of thin-walled product injection process based on hybrid RBF-MOG. International Journal of Advanced Manufacturing Technology. https://doi.org/10.1007/s00170-018-3084-5



MODELADO TERMODINÁMICO DE LAS TRANSICIONES DE FASES INDUCIDAS POR FOTO-ISOMERIZACIÓN CIS-TRANS DE AZOBENCENOS

Ezequiel R. Soulé

⁽¹⁾Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

ersoule@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El azobenceno y sus derivados son compuestosfotoactivos que presentan transiciones de ordenamiento y orientación molecular, inducidas por la aplicación de luz, y forman la base de materiales de interés para varios usos tecnológicos[1]. Estos materiales presentan actividad óptica, que se debe a la isomerización reversible entre las formas cis y trans. En ausencia de iluminación, el isómero trans es altamente estable, pero la aplicación de radiación de determinada longitud de onda induce una transformación parcial a la forma cis. Debido a las diferentes geometrías moleculares de ambos isómeros, la forma trans presenta fases ordenadas (típicamente, fase nemática con orden orientacional), mientras la cis solamente forma fase isotrópica, por lo que la isomerización foto-inducida puede producir una transición de fases, lo que a su vez modifica las propiedades del material.

En este trabajo se desarrolla un modelo termodinámicamente consistente para la isomerización cis-trans y las transiciones de fases. A diferencia de otros modelos de bibliografía, la velocidad de reacción se expresa en función de la actividad termodinámica y no de la concentración [2], lo que permite capturar de manera natural la dependencia de la velocidad de isomerización con el grado de orden, tal como se ha observado experimentalmente [3]. La energía libre se expresa combinando el modelo de solución regular con la teoría de Maier-Saupe para el orden nemático. Se realiza un estudio paramétrico en un amplio rango de temperatura e intensidad de radiación, enfocado en el estado foto-estacionario para sistemas bajo irradiación difusa.

La figura 1 muestra el parámetro de orden nemático (que mide el grado de orden y es 0 en fase isotrópica), y la fracción de isómero trans en función de la temperatura para varios niveles de irradiación. Cuando éste es bajo, la fracción de trans es siempre 1 y el material se comporta como un cristal líquido tradicional: a alta temperatura se encuentra en estado isotrópico, y al disminuir la misma se observa una transición a fase nemática con un aumento discontinuo del parámetro de orden a un valor de S=0.44, que crece paulatinamente al disminuir aún más la temperatura. A medida que aumenta el nivel de radiación, se induce la aparición de una fase isotrópica "reentrante" al disminuir la temperatura debido a la aparición del isómero cis. Nótese que la fracción de trans disminuye fuertemente en un rango localizado de temperatura,

hasta alcanzar un valor mínimo que se mantiene al continuar disminuyendo dicha variable. A temperatura suficientemente baja se induce una segunda transición a fase nemática, que corresponde al sistema diluido en trans (saturado en cis). Entonces, se observa la secuencia de fases isotrópica-nemática-isotrópica-nemática al disminuir la disminuir la tempetatura. Finalmente, si la intensidad de radiación es lo suficientemente alta, tales que la formación del isómero cis ocurre a temperaturas relativamente cercanas (o mayores) a la transición del isómero trans puro, la fase nemática de alta temperatura desaparece y solo se observan las fases isotrópica, y nemática del sistema saturado en cis.





Figura 1. Fracción de isómero trans (en rojo para fase nemática y azul para fase isotrópica), y parámetro de orden (verde), en función de la temperatura y para tres niveles de irradiación. La escala de temperatura se define tal que T=1 corresponde la temperatura de transición isotrópica-nemática del isómero trans puro.

Estos resultados muestran un comportamiento complejo del sistema bajo iluminación, que presenta una secuencia de fases en función de la temperatura que depende de la intensidad de irradiación. Asimismo, la inclusión de los efectos termodinámicos en la cinética, mediante la dependencia de la velocidad de isomerización con la actividad termodinámica, es importante para la adecuada descripción del comportamiento, en particular para capturar la dependencia del nivel de isomerización con el grado de orden.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado mediante proyectos de CONICET, ANPCyT y UNMdP.

2. REFERENCIAS

[1] Z. Sekkat, Photo-orientation by photoisomerization, in Photoreact. Org. Thin Film., edited by Z. Sekkat and W. Knoll (Academic Press, Elsevier, San Diego, 2002), pp. 64–107.

[2] M. Dumont, Photoinduced Orientational Order in Dye-Doped Amorphous Polymeric Films, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. 282, 437 (1996).

[3] J. Garcia-Amorós, H. Finkelmann, and D. Velasco, Role of the local order on the thermal cis-to-trans isomerisation kinetics of azo-dyes in nematic liquid crystals., Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 11233 (2011).



SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR DEL EFECTO DE MEMORIA DE FORMA EN ALEACIONES NI-AI

Facundo Arriaga ^(1,2)*, Alejandro Alés ^(1,2), Osvaldo Fornaro^(1,2,3), Fernando Lanzini ^(1,2)

⁽¹⁾Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Universidad Nacional Del Centro de La Provincia de Buenos Aires (UNCPBA), Pinto 399, 7000 Tandil, Argentina

⁽²⁾Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.
 ⁽³⁾CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Pinto 399, 7000 Tandil, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): farriaga @ifimat.exa.unicen.edu.ar

1. RESUMEN

Las aleaciones con memoria de forma (SMA por sus siglas en inglés) son materiales cuyo interés se ha acrecentado en los últimos años para distintas ramas de la ingeniería por sus propiedades mecánicas y tipos de respuesta ante estímulos térmicos. Dichas propiedades se deben a la presencia de una transformación del tipo sólido-sólido no difusiva entre sus fases de baja (martensita) y alta temperatura (austenita), conocida como transformación martensítica. Una de sus características es el "efecto de memoria de forma" por el cual una aleación, luego de ser deformada, puede recuperar su forma macroscópica original por medio de tratamientos térmicos adecuados.

La transformación martensítica está íntimamente relacionada con el movimiento colectivo a nivel atómico, por lo cual el estudio de esta transformación por medio de simulaciones de dinámica molecular ayuda a comprender la naturaleza de este fenómeno. Por medio de estas simulaciones ha sido posible reproducir el efecto de memoria de forma en aleaciones de Ni-Al, lo mismo que estudiar la relación entre la temperatura de transformación martensítica y la tensión aplicada [1,2].

En este trabajo se estudió el fenómeno de memoria de forma en aleaciones de Ni-Al con alto contenido de Ni mediante simulaciones de dinámica molecular, por medio del programa LAMMPS [3]. Para describir las fuerzas entre átomos se utilizó el potencial de interacción construido por Mishin y colaboradores [4] usando el método EAM [5]. Se realizaron dos series de simulaciones diferentes con fines comparativos: la primera de ellas utilizando un monocristal con 2100 átomos, y la segunda con un policristal con más de 80000 átomos. Estas dos simulaciones permitieron observar las diferencias en el comportamiento de la muestra durante el ensayo con y sin bordes de grano.

Para reproducir el fenómeno se sometió a la caja de simulación a un esfuerzo de corte; en el caso del monocristal este esfuerzo fue en la dirección paralela al plano del maclado. Al alcanzar una deformación del 30% se liberó la carga, para luego calentar y volver a enfriar la muestra a velocidad constante. El proceso completo se repitió cuatro veces. En la Figura 1 se observan las curvas de tensión-deformación para el monocristal (Fig. 1(a)) y el policristal (Fig. 1(c)) y sus respectivas curvas de deformación-temperatura (Fig. 1(b) y (d)). Los diferentes colores en la Fig. 1 representan las distintas etapas de la simulación (verde=carga, amarillo=descarga, rojo=calentamiento, azul=enfriamiento).

En las simulaciones sobre muestras monocristalinas con contenidos de Ni mayores al 65 % atómico pudo observarse el efecto de memoria de forma. Se observó además que, luego de varios ciclados, las curvas tensión-deformación siguen el mismo camino. En el caso del policristal se



observó solamente una recuperación parcial de la forma macroscópica durante el calentamiento (Fig. 1(d)). Durante la etapa de carga en el monocristal se observan caídas de tensión abruptas, que se corresponden con el desplazamiento de los planos atómicos durante el demaclado de la muestra (Ver Fig. 1(a)). En el caso del policristal, al existir variantes con distintas orientaciones, estas caídas de tensión desaparecen (Fig. 1(c)).



Figura 1: En las figuras (a) y (c) se observan las curvas tensión/deformación para el monocristal de Ni-Al (a) y el poliscristal de Ni-Al (c), durante un ciclo de carga/descarga y calentamiento/ enfriamiento. En las figuras (b) y (d) se observan las curvas deformación/temperatura para el monocristal de Ni-Al (b) y el policristal de Ni-Al (d), durante el mismo ciclo.

2. REFERENCIAS

1. Uehara, T., Tamai, T. y Ohno, N. Molecular dynamics simulations of shape-memory behavior based on martensite transformation and shear deformation. JSME International Journal Series A Solid Mechanics and Material Engineering, 2006. 49(3): p. 300-306.

2. Pun, G. P. y Mishin, Y. Molecular dynamics simulation of the martensitic phase transformation in NiAl alloys. Journal of Physics: Condensed Matter, 2010. 22(39): p. 395403.

3. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. Journal of Computational Physics, 1995. 117(1): pp. 1-19.

4. G.P. Purja Pun, y Y. Mishin (2009), "Development of an interatomic potential for the Ni-Al system", Philosophical Magazine, 89(34-36), 3245-3267.

5. Daw, M. S., Foiles, S. M., y Baskes, M. I. (1993). The embedded-atom method: a review of theory and applications. Materials Science Reports, 9(7-8), 251-310.



Alejandro Alés^(1,2)*, Facundo Arriaga^(1,2), Fernando Lanzini^(1,2)

⁽¹⁾Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Universidad Nacional Del Centro de La Provincia de Buenos Aires (UNCPBA), Pinto 399, 7000 Tandil, Argentina ⁽²⁾Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): aales@ifimat.exa.unicen.edu.ar

1. RESUMEN

Las aleaciones con memoria de forma (SMA, shape-memory alloys) presentan un campo de interés para la investigación tanto básica como aplicada por sus particulares propiedades mecánicas, asociadas a una transformación de fase no difusiva conocida como transformación martensítica [1,2]. En los últimos años, se ha incrementado el caudal de estudio en este tópico gracias a las facilidades computacionales modernas, donde el cálculo en primeros principios para predecir las estructuras estables y diversas propiedades ha encabezado la investigación en dicha dirección [3,4]. Sin embargo, estos cálculos se limitan a composiciones estequiométricas y estructuras ordenadas; si bien existen otros métodos de cálculo basados en primeros principios, los métodos de Montecarlo para estudiar transiciones de orden-desorden se muestran eficaces, efectivos, simples de implementar y comprender [5]. Una extensión para estudiar el orden magnético junto al configuracional ha sido implementada anteriormente [6].

Las SMAs de base níquel con galio han sido extensamente estudiadas, pero no tanto así las aleaciones con base Ni-Al-X, ricas en níquel [7-9]. La principal dificultad experimental radica en la formación de precipitados Ni-Al y, para mantener la aleación homogénea, se requieren complejos tratamientos de extrusión, templado y envejecimiento. Las SMA Ni-Al-Mn en el rango de composiciones cercano a Ni₂AlMn presenta un orden configuracional B2 (estructura bcc ordenada en primeros vecinos) a altas temperaturas y, con el adecuado templado y envejecimiento, pueden experimentar una transición orden-desorden del tipo B2 \leftrightarrow L2₁ (ordenada en primeros y segundos vecinos) [8]. Se ha reportado que el orden L2₁nunca es completo, dado que existen regiones donde el orden permanece B2 [9]. Estas aleaciones también presentan propiedades magnéticas, las cuales están intrínsecamente ligadas al tipo de orden configuracional [10]. Si la aleación presenta orden L2₁, existe una transición L2₁ paramagnético \leftrightarrow L2₁ ferromagnético [8].

En cambio, si el orden configuracional es B2, la transición es B2 paramagnético \leftrightarrow B2 antiferromagnético [9]. Las temperaturas de transformación martensítica dependen fuertemente de la composición y del grado de orden [8,9]. Asimismo, la estructura de la martensita derivada también depende de la configuración de la fase matriz.

En este trabajo se ha implementado un sistema de dos redes de espines acopladas, basado en el método de Montecarlo, para estudiar la evolución térmica de los grados de orden atómico y magnético, y la transición entre distintas configuraciones en el sistema ternario Ni-Al-Mn, en composiciones cercanas a Ni₂AlMn. Para evaluar la energía asociada con el orden atómico se ha utilizado un hamiltoniano de tres estados (Blume-Emery-Griffiths), mientras que el comportamiento magnético se ha representado mediante momentos localizados en los átomos de Mn, interactuando entre sí mediante un hamiltoniano de Ising. Las energías de intercambio configuracionales han sido estimadas de forma heurística, mientras que las energías magnéticas

han sido obtenidas utilizando la teoría de campo medio a partir de datos experimentales de transición magnética. El método aplicado atrapa las sutilezas de las transiciones magnéticas dependiendo del orden químico, ya que reproduce la existencia de una transición para-ferromagnética para orden L2₁ y de una transición para-antiferromagnética para orden B2. Tanto las temperaturas de orden atómico (TB2 \leftrightarrow L2₁) como magnético (TC, TN) son reproducidas en forma cualitativa en función de la composición. En la Figura 1 se representan las temperaturas de transición orden-desorden TB2 \leftrightarrow L2₁ calculadas y experimentales para la línea de composición Ni_{0.5}Al_xMn_{0.5-x} [8], como también los valores calculados de las temperaturas de Curie (transición L2₁ paramagnético \rightarrow L2₁ ferromagnético) y de Néel (transición B2 paramagnético \rightarrow B2 antiferromagnético), y se comparan con los valores experimentales ([8], [9]).

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. Temperaturas de transición obtenidas por Montecarlo (rojo, este trabajo) vs experimentales (negro, [8,9]). Las líneas a través de los datos calculados son sólo guías visuales.

2. REFERENCIAS

1. Nishiyama, Z. Martensitic Transformation. Academic Press, London (1978)

2. Ahlers, M. (1974). The martensitic transformation: a model. International Journal of Materials Research, 65(10), 636-642.

3. Jani, J. M., Leary, M., Subic, A., & Gibson, M. A. (2014). A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. Materials & Design (1980-2015), 56, 1078-1113.

4. Lester, B. T., Baxevanis, T., Chemisky, Y., & Lagoudas, D. C. (2015). Review and perspectives: shape memory alloy composite systems. Acta Mechanica, 226(12), 3907-3960.

5. Lanzini, F., Romero, R., Stipcich, M., & Castro, M. L. (2008). Long-range ordering in β - Cu- Zn- Al: Experimental and theoretical study. Physical Review B, 77(13), 134207.

6. Alés, A., & Lanzini, F. (2014). Atomic and magnetic ordering in bcc Cu–Al–Mn: computational study. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 22(8), 085007.

7. Buchelnikov, V. D., Zagrebin, M. A., & Sokolovskiy, V. V. (2018). Magnetic states of Ni2MnZ and Ni2CrZ (Z=Al, As, Bi, Ga, Ge, In, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl) Heusler alloys. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 459, 78-83.

8. Kainuma, R., Gejima, F., Sutou, Y., Ohnuma, I., & Ishida, K. (2000). Ordering, martensitic and ferromagnetic transformations in Ni–Al–Mn Heusler shape memory alloys. Materials transactions, JIM, 41(8), 943-949.

9. Morito, S., Kakeshita, T., Hirata, K., & Otsuka, K. (1998). Magnetic and martensitic transformations in Ni50AlxMn50- x alloys. Acta materialia, 46(15), 5377-5384.

10. Acet, M., Duman, E., Wassermann, E. F., Manosa, L., & Planes, A. (2002). Coexisting ferro-and antiferromagnetism in Ni2 MnAl Heusler alloys. Journal of applied physics, 92(7), 3867-3871.



Alonso, M. Gastón^(1,2)*, Yawny, Alejandro^(1,2,3), Bertolino, Graciela^(1,2,3)

⁽¹⁾División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, CNEA, Av. Bustillo 9500, R8402AGP, Río Negro, Argentina. ⁽²⁾Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo. ⁽³⁾CONICET

*Correo Electrónico (autor de contacto): marcelo.alonso@cab.cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Se presenta un nuevo modelo de crecimiento longitudinal de huesos largos inspirado en una formulación tensorial generalizada, frecuentemente utilizada para describir el comportamiento mecánico de materiales viscoelásticos [1]. Se sabe que el crecimiento longitudinal ocurre por dos fenómenos: la remodelación ósea y el crecimiento y osificación endocondral. Este último es el que contribuye en mayor medida al incremento de longitud de los huesos, y ocurre durante la niñez y adolescencia en una región cartilaginosa situada cerca de los extremos de los mismos llamada fisis. El modelo desarrollado muestra un muy buen acuerdo con los resultados experimentales disponibles, en los que distintos tipos de esfuerzo se aplican in-vivo sobre modelos animales. Se presenta brevemente un software específico, basado en la plataforma de elementos finitos Cast3M, generado para la resolución de problemas de crecimiento y remodelación ósea. El código asociado ha sido publicado recientemente para su libre uso, estando el mismo verificado y validado para una formulación generalizada de este tipo de problemas [2].

Estas herramientas permiten la estimación personalizada de los esfuerzos que es necesario aplicar mediante distintos aparatos ortopédicos (Fig.1). También facilitan el estudio del comportamiento mecánico de dispositivos tales como grampas de fijación fisiaria o prótesis de cadera. Como aplicación de las mismas, podemos mencionar que existen distintas patologías del crecimiento que se tratan mediante la aplicación de cargas mecánicas [3]. En particular, cuando los huesos largos o las vértebras crecen de forma anómala, ello da lugar a desviaciones que pueden resultar patológicas, como la rodilla vara o la escoliosis. Los tratamientos no-quirúrgicos convencionales para éstas consisten en la utilización de ortesis rígidas o semi-rígidas, típicamente de polímeros combinados con metales [4]. Éstas imponen un desplazamiento a la parte del cuerpo afectada con el objeto de lograr una corrección. Esto provoca la aparición de una fuerza sobre los tejidos, que altera el proceso de crecimiento. Este concepto es frecuentemente expresado como la ley de Hueter-Volkmann [5]. Por la naturaleza rígida del dispositivo, dicha fuerza disminuye a medida que progresa la corrección. Particular interés en este sentido tiene la utilización de las denominadas aleaciones con memoria de forma (AMFs). Estas exhiben un conjunto de propiedades características, entre las que se destaca el efecto pseudoelástico [6], que se caracteriza por la provisión de un esfuerzo aproximadamente constante en un amplio rango de deformación (cercano al 10 %). Esto las hace especialmente apropiadas para la fabricación de elementos que apliquen cargas mecánicas para corregir deformidades del cuerpo humano ya que su uso permite ejercer un esfuerzo sostenido a medida que la corrección progresa, incrementándose de esta manera la efectividad del tratamiento y disminuyendo la duración del mismo. Sin embargo, para evitar la posibilidad de sub- o sobre-corrección de una patología de crecimiento, resulta necesario cuantificar de la forma más precisa posible el esfuerzo que es

necesario aplicar [7]. En tal sentido, la presente investigación proporciona información útil para la construcción de prototipos de ortesis basadas en aleaciones de NiTi, y permitiría evaluar sus efectos en una etapa previa a su utilización en pacientes pediátricos. Como ejemplo de aplicación de la herramienta desarrollada, se estimó la fuerza necesaria para la corrección de una desviación en valgo de la rodilla en una paciente pediátrica de 10 años. Para ello, se obtuvo un modelo personalizado de la articulación de la paciente a partir de resonancia magnética nuclear, y se compararon las cargas generadas por una ortesis con las cargas fisiológicas normales sobre la misma.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. Modelo de crecimiento desarrollado: análogo mecánico, semejante al utilizado para materiales viscoelásticos. Vínculo al desarrollo de dispositivos ortopédicos.

2. REFERENCIAS

1. Yuan-Cheng Fung. Biomechanics. Springer New York, 1993.

2. M.G. Alonso, A. Yawny, and G. Bertolino. A tool for solving bone growth related problems using finite elements adaptive meshes. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, page 104946, Noviembre 2021.

3. H. A. Peterson. Physeal injury other than fracture. Springer, London, 2012.

4. Joseph Webster. Atlas of orthoses and assistive devices. Elsevier, Philadelphia, PA, 2019.

5. Isabelle Villemure and Ian A.F. Stokes. Growth plate mechanics and mechanobiology. a survey of present understanding. Journal of Biomechanics, 42(12):1793–1803, Agosto 2009.

6. T. W. Duerig. Engineering aspects of shape memory alloys. Butterworth-Heinemann, London Boston, 1990.

7. Christian R. D'Andrea, Ausilah Alfraihat, Anita Singh, Jason B. Anari, Patrick J. Cahill, Thomas Schaer, Brian D. Snyder, Dawn Elliott, and Sriram Balasubramanian. Part 1. review and meta-analysis of studies on modulation of longitudinal bone growth and growth plate activity: A macro-scale perspective. Journal of Orthopaedic Research, 39(5):907–918, Enero 2021.



PROPIEDADES ELECTRÓNICAS de C-TiO₂(B) y B-TiO₂(B) PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS

MAR DEL PLATA Del 2 al 6 <u>de mayo de 2022</u>

Herman Heffner⁽¹⁾ *, Ricardo Faccio⁽²⁾, Ignacio López–Corral⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Química del Sur (INQUISUR, UNS–CONICET), Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, B8000CPB Bahía Blanca, Argentina.

⁽²⁾ Área Física & Centro NanoMat, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Av. Gral. Flores 2124, CC 1157, CP 11800 Montevideo, Uruguay.

*Correo Electrónico (autor de contacto): hheffner@inquisur-conicet.gob.ar

1. RESUMEN

La titania o dióxido de titanio (TiO₂) es uno de los materiales semiconductores más elegidos al momento de diseñar y fabricar dispositivos fotocatalíticos, como celdas solares y sistemas de producción de hidrógeno, gracias a su alta disponibilidad, nula toxicidad, bajo costo y excelentes propiedades químicas y eléctricas¹⁻³. En particular, el polimorfo de bronce o "B" ha generado gran expectativa por sus potenciales aplicaciones en baterías recargables de litio⁴. Sin embargo, el TiO₂ tiene un valor de energía de banda prohibida (E_g) relativamente elevado: 3,2 eV para anatasa⁵; 3,0 eV para rutilo⁶ y entre 3,0–3,2 eV para el polimorfo de bronce⁷, por lo que su espectro de absorción está restringido a la región UV. Dado que en este tipo de dispositivos la máxima absorción de luz solar es clave en términos de eficiencia, uno de los principales objetivos al considerar la aplicación del TiO₂ en sistemas fotocatalíticos consiste en disminuir su rango de banda prohibida para ampliar el espectro de absorción hacia la región visible–infrarroja.

En este trabajo, se estudió mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) el comportamiento electrónico de $TiO_2(B)$ dopado con carbono y con boro, con el objetivo de comprender los cambios producidos por el dopaje sustitutivo sobre las propiedades estructurales y electrónicas de potenciales materiales fotocatalíticos basados en bronce de titania. Para ello se hizo uso del código VASP⁸, en el marco del modelo de Hubbard⁹. En primer lugar, se modelaron sistemas dopados en sitios de oxígeno (C@O y B@O) de la fase bulk de TiO₂(B), luego se calculó la energía de formación (E_t) para obtener los sitios preferenciales de dopaje, y finalmente se evaluó la densidad de estados (DOS) en los sistemas optimizados más estables.

Los resultados obtenidos indican que las sustituciones que menos energía requieren tienen lugar en los sitios O_{3C1} y O_{2C} , tanto para carbono como para boro. En ambos casos, el dopado posee una marcada influencia sobre las propiedades electrónicas del Ti $O_2(B)$. Si bien no se registraron disminuciones significativas en el valor de Eg para los sistemas B–Ti $O_2(B)$, en coincidencia con resultados experimentales sobre anatasa¹⁰, por el contrario se verificó para todos los sistemas la introducción de estados de impureza en la banda de energía prohibida (ver Figura 1), lo cual conduce a un notorio desplazamiento del máximo de absorción hacia la región IR del espectro. En el caso del modelo B@O_{3C1} se obtuvo asimismo una gran distorsión estructural, debido a que el átomo de boro migró desde un sitio sustitucional a una posición intersticial, lo cual se encuentra en consonancia con estudios previos tanto teóricos como experimentales sobre anatasa y rutilo^{11–13}. De esta forma, el estudio realizado sugiere que el dopado de TiO₂(B) con átomos de carbono o de boro conduce a un aumento significativo en la absorción de luz. Sin embargo, debido a la introducción de estados de impureza, resulta imprescindible considerar un adecuado diseño optoelectrónico para así disminuir los efectos negativos asociados a la pérdida de portadores de carga por recombinación.



Figura 1. Densidades de Estados (DOS) de los sistemas dopados con mayor estabilidad.

2. REFERENCIAS

1 K. Gopinath, S. Kumaraguru, K. Bhakyaraj, S. Thirumal and A. Arumugam: 'Eco-friendly synthesis of TiO2, Au and Pt doped TiO2 nanoparticles for dye sensitized solar cell applications and evaluation of toxicity', Superlattices Microstruct., 2016, 92, 100–110.

2 S. U. M. Khan, M. Al-Shahry and W. B. Ingler: 'Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO2', Science, 2002, 297, 2243–2245.

3 M. K. Nowotny, T. Bak and J. Nowotny: 'Electrical Properties and Defect Chemistry of TiO2 Single Crystal. I. Electrical Conductivity', J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 16270–16282.

4 G. Armstrong, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, P. Reale and B. Scrosati: 'TiO2(B) nanowires as an improved anode material for lithium-ion batteries containing LiFePO4 or LiNi0.5Mn1.5O4 cathodes and a polymer electrolyte', Advanced Materials, 2006, 18,2597–2600.

5 H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid and F. Lévy: 'Electrical and optical properties of TiO2 anatase thin films', J. Appl. Phys., 1994, 75, 2042–2047.

6 D. C. Cronemeyer: 'Electrical and Optical Properties of Rutile Single Crystals', Phys. Rev., 1952, 87, 876-886.

7 G. Betz, H. Tributsch and R. Marchand: 'Hydrogen insertion (intercalation) and light induced proton exchange at TiO2(B) - electrodes', J. Appl. Electrochem., 1984, 14, 315–322.

8 G. Kresse and J. Furthmüller: 'Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a planewave basis set', Comput. Mater. Sci., 1996, 6, 15–50.

9 V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen: 'Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I', Phys. Rev. B, 1991, 44, 943–954.

10 L. Li, J. Zhang, Y. Zou, W. Jiang, W. Lei and Z. Ma: 'High-rate and long-term cycle stability of lithium-ion batteries enabled by boron-doping TiO2 nanofiber anodes', J. Electroanal. Chem., 2019, 833, 573–579.

11 E. Finazzi, C. Di Valentin and G. Pacchioni: 'Boron-Doped Anatase TiO2: Pure and Hybrid DFT Calculations', J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 220–228.

12 D. Chen, D. Yang, Q. Wang and Z. Jiang: 'Effects of Boron Doping on Photocatalytic Activity and Microstructure of Titanium Dioxide Nanoparticles', Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45, 4110–4116.

13 K. Yang, Y. Dai and B. Huang: 'Origin of the photoactivity in boron-doped anatase and rutile TiO2 calculated from first principles', Phys. Rev. B, 2007, 76, 195201.



Alejandro González Fá⁽¹⁾*, Herman Heffner⁽¹⁾, Ricardo Faccio⁽²⁾, Ignacio López Corral⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Química del Sur (INQUISUR, UNS–CONICET), Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, B8000CPB Bahía Blanca, Argentina.

⁽²⁾ Área Física & Centro NanoMt, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República. Av. Gral. Flores 2124, CC 1157, CP 11800 Montevideo, Uruguay.

*Correo Electrónico (autor de contacto): alejandro.gonzalezfa@uns.edu.ar

1. RESUMEN

El hexafluoruro de azufre (SF₆) es un gas ampliamente utilizado como dieléctrico en dispositivos de alto voltaje, especialmente en cámaras de estaciones eléctricas de alta tensión (GIS). Bajo procesos anómalos de descarga parcial, este gas se descompone generando productos altamente tóxicos, como fluoruro de sulfurilo (SO₂F₂) y fluoruro de tionilo (SOF₂), cuya detección suele utilizarse para identificar este tipo de fallas [1]. Sin embargo, las técnicas convencionales de detección para estos gases, como la espectroscopia infrarroja o la cromatografía gaseosa, presentan varios inconvenientes que dificultan la implementación de muestreos regulares o mediciones en tiempo real, mientras que otras alternativas, como los sensores basados en óxidos metálicos, requieren elevadas temperaturas para su correcto funcionamiento. En consecuencia, en los últimos años ha adquirido especial relevancia el estudio de diversos nanomateriales aplicados a la detección de estos gases, entre los que podemos mencionar las nanoestructuras laminares i g f"h" basadas en nitruro de aluminio (AINNS).

El objetivo del presente trabajo es evaluar, en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), la potencial capacidad de las superficies de AlNNS para detectar SOF₂ y SO₂F₂. El estudio se llevó a cabo aplicando el código Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) con el funcional de correlación-intercambio PBE [2], incluyéndose fuerzas de van der Waals a través del funcional vdW-DF [3]. La superficie AlNNS se modeló mediante una celda bidimensional con una constante de red de 15.707 Å, sobre la cual se evaluaron diferentes geometrías iniciales de interacción para las moléculas de SO₂F₂ y SOF₂. Una vez finalizado el proceso de optimización geométrica, a continuación se calcularon las energías de adsorción (E_{ads}), se evaluaron las correspondientes densidades de estado (DOS) y se analizaron las cargas electrónicas sobre los átomos interactuantes, obtenidas a través del método de Bader [4].

Los sistemas SOF₂/AlNNS estudiados convergieron en dos geometrías estables con valores suficientemente significativos de E_{ads} : - 0.37 eV, valor típico de una fisisorción, y - 1.93 eV, en cuyo caso tuvo lugar la ruptura de la molécula y el desarrollo de interacciones Al³/₄ F y N³/₄ S de 1.80 y 1.60 Å de longitud, respectivamente, correspondientes a una quimisorción, como puede apreciarse en la Figura 1a. En cuanto a los sistemas SO₂F₂/AlNNS, se obtuvo sólo una geometría estable con E_{ads} = - 1.62 eV, también correspondiente a una quimisorción, en la cual la molécula se desprende de uno de sus átomos de flúor y se originan enlaces Al³/₄ F y N³/₄ S de 1.70 y 1.58 Å, respectivamente (Figura 1b). Ambos adsorbatos también dieron lugar a la formación de interacciones Al³/₄ O, con longitudes de enlace superiores a 2 Å.

En todos los casos analizados, los sistemas preferenciales $SOF_2/AINNS$ y $SO_2F_2/AINNS$ presentaron curvas DOS con distribuciones simétricas spin-up y spin-down, indicando así la ausencia de magnetismo. Por otra parte, se verificó que el valor de energía de banda prohibida

(Eg) de la superficie prístina se altera considerablemente una vez producida la interacción con la molécula de SOF₂, con una variación superior al 36%, mientras que dicha modificación es claramente menor en el caso del SO₂F₂ (9%). Dado que estas alte i "g" S están relacionadas con cambios en el valor de conductividad a través de la ecuación $\sigma \approx x$ (-g/2kB), donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta, cabe esperar que tanto la adsorción de SOF₂ como de SO₂F₂ conduzca a modificaciones suficientemente significativas en la conductividad de la superficie [5]. Finalmente se analizaron las transferencias de carga producidas entre el AlNNS y las moléculas gaseosas durante el proceso de adsorción. En ambos casos se registraron valores negativos de transferencia electrónica (-0,583e para SOF₂ y -0,589 para SO₂F₂), lo cual indica que la superficie cede carga al adsorbato y se comporta como un semiconductor tipo n al producirse la interacción [6].

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Por lo tanto, los resultados obtenidos sugieren que las superficies de AlNNS son capaces de adsorber eficazmente los gases SOF_2 y SO_2F_2 generados en procesos de descarga parcial de subestaciones GIS, originándose transferencias de carga electrónica y cambios suficientemente notorios en la conductividad del nanomaterial como para posibilitar una adecuada detección de estos gases.



Figura 1: Geometrías iniciales y finales de los sistemas: a) SOF/AlNNS y b) SO₂F/AlNNS.

2. REFERENCIAS

1. J. Tang, F. Zeng, J. Pan, X. Zhang, Q. Yao, J. He, X. Hou, Correlation analysis between formation process of Sf6 decomposed components and partial discharge qualities. IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2013, 20: p. 864–875.

2. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. 1996, 77: p. 3865–3868.

3. S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. J. Comput. Chem. 2006 27: p. 1787–1799.

4. R. F. W. Bader, 'Atoms in Molecules - A Quantum Theory'. Oxford, Oxford University Press, 1990, 5. Y. Gui, W. Li, X. He, Z. Ding, C. Tang, L. Xu, Adsorption properties of pristine and Co-doped TiO2 (1 0 1) toward dissolved gas analysis in transformer oil. Appl. Surf. Sci. 2020, 507: p. 145163-145170.

6. Y. Wang, N. Song, X. Song, T. Zhang, D. Yang, M. Li, A first-principles study of gas adsorption on monolayer AlN sheet. Vacuum. 2018, 147: p. 18–23.



SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE LA TEMPERATURA Y VELOCIDAD DE PARTÍCULAS WC-10Co-4Cr EN UNA PISTOLA Jp5000

I. González⁽¹⁾ *, K. Tello⁽¹⁾, C. Aguilar⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Av. España 1680, Valparaíso, Chile.

* Correo Electrónico (autor de contacto): ignacio.gonzalezc.13@sansano.usm.cll

1. RESUMEN

El proceso HVOF es un proceso de rociado térmico, el cual ha resultado ser el más atractivo para la fabricación de recubrimientos basados en carburos de tungsteno (WC). Este tipo de recubrimientos han adquirido un rol esencial debido a sus buenas propiedades contra el desgaste abrasivo y erosivo, y por lo tanto sus aplicaciones pueden estar enfocadas a industrias del tipo minero, automotriz, petrolífero, aeroespacial y de generación de energía [1-4]. Actualmente, la optimización de las variables de proceso que involucran la mayoría de los trabajos que se enfocan en el estudio de la técnica de rociado térmico conllevan la realización de costosos ensayos de prueba y error. Este acercamiento es confiable pero caro y además es aplicable para un proceso específico de rociado térmico de HVOF. Es en este contexto que la fluidodinámica computacional (CDF) asociado a los gases y al comportamiento de las partículas en vuelo en sistemas de rociado térmico HVOF es gran importancia, ya que contribuye al entendimiento científico del sistema, pudiendo sugerir aspectos donde pueda ser necesario una experimentación más profunda [5-7]. En este trabajo se llevó a cabo una simulación computacional de una pistola JP5000 haciendo uso de queroseno como combustible. Las condiciones se establecieron a partir de datos experimentales de la literatura. Además, se hizo uso de una reacción química de un paso y del modelo de disipación de remolinos para calcular la dinámica de la llama. Las variables analizadas fueron el incremento del flujo de combustible, flujo de oxígeno y flujo másico total (razón estequiométrica constante) sobre los gases y las partículas de WC-10Co-4Cr. En base a los resultados, el aumento del flujo de queroseno produjo las mayores variaciones en la temperatura y velocidad de las partículas. En tanto, un aumento excesivo tanto del flujo de oxígeno como del flujo másico total provocaron una disminución de la temperatura y de la velocidad de la partícula debido al aumento en la fracción másico de oxígeno en la zona del barril y a la salida de la pistola.



2. REFERENCIAS

[1] K. Kumari, K. Anand, M. Bellacci and M. Giannozzi: "Effect of microstructure on abrasive wear behavior of thermally sprayed WC-10Co-4Cr coatings", Wear, Vol 268, pp. 1309–1319 (2010).

[2] L. Zhao, M. Maurer, F. Fischer, R. Dicks and E. Lugscheider: "Influence of spray parameters on the particle in-flight properties and the properties of HVOF coating of WC-CoCr", Wear, Vol 257, pp. 41–46 (2004).

[3] I. Hulka, V.A Şerban, I. Secoşan, P. Vuoristo and K. Niemi: "Wear properties of CrC-27WC-18M coatings deposited by HVOF and HVAF spraying processes", Surface and Coatings Technology, Vol 210, pp. 15–20 (2012).
[4] G. C Saha and T. I. Khan: "The corrosion and wear performance of microcrystalline WC-10Co-4Cr and near-nanocrystalline

[4] G. C Saha and T. I. Khan: "The corrosion and wear performance of microcrystalline WC-10Co-4Cr and near-nanocrystalline WC-17Co high velocity oxy-fuel sprayed coatings on steel substrate", Metallurgical and Materials Transactions A", Vol 41, pp. 3000–3009 (2010).

[5] D. Cheng, Q. Xu, Trapaga, E.J. Lavernia: «A numerical Study of High-Velocity Oxygen Fuel Thermal Spraying Process. Part I: Gas Phase Dynamics", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 32, pp 1609–1620 (2001).

[6] J. Pan, S. Hu, L. Yang, K. Ding and B. Ma: "Numerical analysis of flame and particle behavior in an HVOF thermal spray process", Materials Design, Vol 96, pp 370–376 (2016).

[7] M. Li and P.D. Christofides: "Multi-scale modeling and analysis of an industrial HVOF thermal spray process". Chemical Engineering Science, Vol 60, pp 3649–3669.


DISEÑO DE SENSORES DE PRESIÓN-VELOCIDAD DE PARTÍCULAS PARA POSIBLES USOS EN GEOFÍSICA Y/O EN ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS EN MATERIALES

Joaquín García⁽¹⁾*, Diego Pérez⁽²⁾, Martin Gómez⁽²⁾⁽³⁾

⁽¹⁾ Instituto Sabato, Universidad de San Martin, Centro Atómico Constituyentes, ARGENTINA.
⁽²⁾ ICES, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, ARGENTINA.
⁽³⁾ Grupo de Emisión Acústica, FRD, UTN, ARGENTINA

*Correo Electrónico (autor de contacto): joaquingarcia@cnea.gob.ar

1. RESUMEN

Al estudiar la propagación de ondas en fluidos como el aire es común medir la variación de la presión en función del tiempo en alguna posición definida. Esta magnitud, normalmente medida con micrófonos, por ser escalar, resulta insuficiente para determinar la dirección en la que se propagan las ondas. Cuando la presión y la velocidad de las partículas del fluido son conocidas, un evento acústico puede ser descripto completamente [1]. En el presente trabajo se expone el estudio de un microdispositivo basado en sensores térmicos de velocidad de flujo de aire, que permiten determinar el campo vectorial que describe el movimiento de partículas en un medio continuo [2]. Por cada dimensión vectorial, el sensor consta de dos filamentos metálicos micrométricos paralelos que son calentados a temperaturas entre 200-400°C. Cuando una onda se propaga con dirección transversal a ambos, la velocidad de las partículas de aire altera la distribución de temperaturas y establece un flujo de calor por convección forzada que produce un gradiente térmico entre el primer y el segundo filamento. Como consecuencia se produce una variación de resistividad eléctrica entre ambos, que será proporcional a la velocidad del fluido, en este caso aire, y se puede medir con un circuito electrónico simple [3]. Se estudiaron dos diseños, uno donde ambos filamentos actúan tanto como sensores y calefactores; y otro en el que se agrega un tercer filamento central que actúa como calefactor y los dos filamentos, exteriores, actúan como sensores (Figura 1). Con el fin de estudiar la sensibilidad y la respuesta en frecuencia de ambos modelos a distintas velocidades de flujo se realizaron simulaciones numéricas por el método de elementos finitos (FEM). Los resultados muestran una buena correspondencia con trabajos previos y modelos analíticos, lo cual permite disponer de un modelo que respalde la futura microfabricación de prototipos. Las aplicaciones modeladas están orientadas al rango audible y al infrasonido.



Figura 1. Sensor térmico de flujo: (a) Modelo con un calefactor central y dos sensores térmicos a ambos lados. (b) Modelo de dos sensores que también actúan como calefactores.

 D. T. Blackstock, "[Blackstock, D.T.] Fundamentals of Physical Acoustics." p. 541, 2000.
 M. Elwenspoek, "Thermal flow micro sensors," Proc. Int. Semicond. Conf. CAS, vol. 2, no. November 1999, pp. 423–435, 1999, doi: 10.1109/smicnd.1999.810580.

[3] H. De Bree, "The microflown: a true partical velocity microphone; sound intensity application," no. March, 1998.



Juan Ignacio Ramallo^(1,2)*, María Cecilia Fuertes⁽¹⁾, Eduardo Bringa⁽³⁾

⁽¹⁾ Gerencia Química (CNEA) e Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA-CONICET), CAC, CNEA, Avda. Gral. Paz 1499 (B1650KNA) San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Instituto Sabato (CNEA-UNSAM), CAC, CNEA, Avda. Gral. Paz 1499 (B1650KNA) San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ CONICET y Facultad de Ingeniería, Universidad de Mendoza, Dr. Emilio Descotte 750, (M5500) Mendoza, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): juanramallo@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Las películas delgadas de óxidos porosos robustos son en la actualidad muy utilizadas formando parte de diversos dispositivos. La porosidad le confiere a las películas delgadas nuevas funcionalidades muy atractivas pero también, en general, produce una disminución de la estabilidad tanto química como mecánica propia de óxidos con alta superficie específica. Por esto, el estudio tanto estructural como químico y mecánico de óxidos porosos es de gran interés. Se plantea, en este caso, un enfoque desde las simulaciones computacionales de dinámica molecular para estudiar escenarios en los cuales pueden ser solicitadas las películas de óxidos porosos que forman parte de dispositivos ópticos, fotovoltaicos, catalíticos y adsorbentes.

La simulación de los cambios en las propiedades de los materiales es una herramienta muy poderosa. Esto se debe a que nos permite comparar, en algunos casos, los resultados de las simulaciones con los experimentos, y de esta forma comprender a nivel microscópico los resultados de dichos experimentos.

Adicionalmente, se pueden estudiar y entender los fenómenos que se dan en condiciones inaccesibles experimentalmente como, por ejemplo, sistemas expuestos a altas presiones [1]. Es así que es posible utilizar esta herramienta para evaluar el comportamiento de diversos tipos de nanomateriales, que están cada vez más presentes en una enorme diversidad de dispositivos.

En particular, en el presente trabajo se estudia la respuesta mecánica de la anatasa, una de las fases cristalinas del dióxido de titanio. Esta fase, estable en un amplio rango de temperatura y presión, posee una gran capacidad fotocatalítica [2]. A su vez, la posibilidad de estructurar el TiO₂ en la escala nanométrica, incorporando mesoporosidad accesible, permite incluir estos materiales en sistemas responsivos, como dispositivos de sensado óptico, entre otras aplicaciones. Dada la posibilidad de usar escalas de tiempo y tamaño mayores que con cálculos de mecánica cuántica, se utilizaron potenciales reactivos de Dinámica Molecular Clásica. Los parámetros de estos potenciales son ajustados con cálculos de mecánica cuántica y pueden tener en cuenta escenarios que incluyen reacciones químicas y rotura y formación de nuevos enlaces [3]. Se evaluaron los mecanismos de deformación para dos sistemas: titania densa y titania con un poro esférico de radio 3 nm. Para esto se utilizaron potenciales reactivos desarrollados por Kim [4] para la anatasa a fin de obtener la respuesta de nuestros sistemas al realizar deformación homogénea a lo largo de dos direcciones cristalinas. Se compararon los resultados obtenidos para ambos escenarios (TiO₂ denso y TiO₂ con un poro), para dilucidar los procesos mediante los cuales estos materiales se deforman. En el caso de la titania densa, como resultado de las simulaciones se pudo ver una concentración de la deformación en algunos planos cristalográficos conforme aumenta la misma, mientras que para el caso de la titania porosa la concentración de la deformación comienza en la superficie del poro y se ve facilitada para algunos planos (ver Figura 1).



Figura 1. Imágenes de anatasa (a) densa a una deformación de ~0.07 y (b) porosa a una deformación de ~0,12 (solamente una tajada central). Curvas de tensión-deformación de anatasa (c) densa y (d) porosa. En todos los casos se muestra deformación a lo largo del eje z.

1. Ercolessi F. A molecular dynamics primer. International Centre for Theoretical Physics, Trieste, Italy (1997).

2. Sakatani Y., Grosso D., Nicole L., Boissière C., Soler-Illia G. J. d. A. A. & Sanchez C. J. Mater. Chem., 16, 77 (2006).

3. Chenoweth K, van Duin A. C. T. & Goddard W. A. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. The Journal of Physical Chemistry A 112 (5), 1040-1053 (2008).

4. Kim, SY., van Duin, A.C. & Kubicki, J.D. Molecular dynamics simulations of the interactions between TiO₂ nanoparticles and water with Na⁺and Cl⁻, methanol, and formic acid using a reactive force field. Journal of Materials Research 28, 513–520 (2013).



Matías Braun⁽¹⁾ *, Inés Iváñez ⁽²⁾, María Pilar Ariza⁽³⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET, Avda. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾ Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras Universidad Carlos III de Madrid. Avda. de la Universidad 30, 28911 Leganés, Madrid, España.

⁽³⁾ Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, 41092 Sevilla, España

*Correo Electrónico (autor de contacto): mbraun@conicet.gov.ar

1. RESUMEN

En este trabajo, se ha desarrollado e implementado un nuevo modelo discreto bidimensional aplicado al estudio de problemas de fractura en materiales ortótropos. El modelo propuesto se basa en la equivalencia de la energía de deformación almacenada en una celda unitaria representativa con su estructura continua equivalente. Este modelo considera una red triangular de nodos que interactúan entre sí a través de muelles que actúan en la dirección axial y angular. El modelo propuesto supera las limitaciones en la elección del módulo de corte presente en otros modelos discretos [1]. Además, el modelo tiene en cuenta la evolución progresiva del daño en los materiales compuestos al integrar una ley constitutiva con un ablandamiento lineal [2]. Con el objetivo de mostrar la capacidad predictiva del modelo propuesto se han simulado dos problemas: el primero relativo a la estimación de las constantes elásticas en materiales compuestos, mientras que en el segundo se ha simulado un problema de fractura en laminados de materiales ortótropos.

Los resultados obtenidos del primer ejemplo muestran que el método es estable y preciso para distintos valores del módulo de corte, y que las constantes elásticas estimadas con el modelo numérico tienen buena concordancia con las estimaciones teóricas (ver Fig. 1). En el segundo problema se ha estudiado el problema de una lámina de material compuesto sometida a tracción dinámica, considerando dos inclinaciones de fibras (0 y 10 grados). En la tabla 1 se muestran los resultados de la tensión de rotura obtenidos con el modelo propuesto, y se comparan con datos experimentales y numéricos presentados por otros autores [3]. Los resultados de este trabajo muestran la utilidad de este tipo de modelos como herramienta de diseño de laminados unidireccionales de material compuesto.





Figura 1. Cálculo del Módulo elástico para distintas inclinaciones de fibras.

Inclinación de Fibras	Experimental [3]	Modelo de EF [3]	Modelo Propuesto
0°	1298.8	1203.2	1337.2
10°	262.6	250.3	254.1

Tabla 1. Tensión de rotura (en MPa) bajo carga dinámica obtenida con diferentes técnicas.

1. Zhou, W., Liu, D., Liu, N., Analyzing dynamic fracture process in fiber-reinforced composite materials with a peridynamic model. Engineering Fracture Mechanics, 2017. 178: p. 60-76.

2. Braun, M., Iváñez, I., Ariza, M. P., A numerical study of progressive damage in unidirectional composite materials using a 2d lattice model, Engineering Fracture Mechanics, 2021. 249: p. 107767.

3. Sánchez-Sáez, S., López-Puente, J., Barbero, E., Navarro, C., Modelling of the failure of carbon-fibre laminates subjected to dynamic loads. In DYMAT-International Conference on the Mechanical and Physical Behaviour of Materials under Dynamic Loading, 2009. 2: p. 1807-1813.

UN MODELO NUMÉRICO APLICADO AL ESTUDIO DE DEFECTOS EN ESTRUCTURAS GENERADAS A PARTIR DE MANUFACTURA ADITIVA

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Matías Braun⁽¹⁾ *, Micaela Nicolo⁽²⁾, Josué Aranda-Ruiz⁽³⁾, Ignacio Villa⁽²⁾, Claudio Rocco⁽²⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET, Avda. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾ Departamento de Construcciones, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata. Calle 47 y 115 s/n, B1900TAG La Plata, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Departamento de Mecánica de Medios Continuos y Teoría de Estructuras, Universidad Carlos III de Madrid. Avda. de la Universidad 30, 28911 Leganés, Madrid, España

*Correo Electrónico (autor de contacto): mbraun@conicet.gov.ar

1. RESUMEN

Los avances llevados a cabo en el desarrollo de la manufactura aditiva (MA) tienen sus principales aplicaciones asociadas a la industria médica y aeroespacial [1]. La facilidad que presenta la MA para generar diseños de prototipos antes de su fabricación, con reducido costo y tiempo, ha sido uno de sus principales atractivos. A su vez, la capacidad de la tecnología de MA para producir piezas funcionales reales también es un factor que contribuye a su popularidad recientemente adquirida. Sin embargo, los procesos de MA tienen limitaciones intrínsecas, incluido el riesgo de porosidad, presencia de rugosidad superficial, y excentricidades en el eje de la pieza [2]. Estas restricciones imponen un efecto perjudicial severo sobre las prestaciones mecánicas de los componentes tal y como se fabrican. Así mismo, los procesos de fabricación por MA son relativamente lentos, sobre todo a la hora generar piezas macizas de grandes dimensiones. Por este motivo, es que habitualmente la MA se aplica a la fabricación de piezas constituidas a partir de estructuras de barras reticuladas tridimensionales, basadas en la repetición de celdas unitarias.

Estas celdas unitarias están constituidas por barras que forman estructuras básicas como pueden ser la tetraédrica, octaédrica, cúbica, cúbica con cara centrada, etc. El avance de los procesos de MA ha permitido generar celdas reticuladas a escalas micrométricas (micro-lattice) con tiempos de fabricación reducidos y costos competitivos. El presente trabajo busca desarrollar un modelo 3D de elementos finitos que permita estudiar la respuesta mecánica de estructuras tipo micro-lattice, teniendo en cuenta la presencia de los defectos geométricos inherentes al proceso de fabricación. Para la incorporación de estos defectos geométricos (porosidad, superficie irregular y curvatura del eje de las barras) se ha programado un algoritmo aleatorio, en lenguaje Python, que permite su inclusión en el modelo de elementos finitos (EF).

El modelo numérico ha sido implementado en el código comercial de EF Abaqus/Explicit. Para describir el comportamiento mecánico del material se ha considerado el modelo constitutivo visco-elasto-plástico de Johnson-Cook (JC). Con el objetivo validar el modelo propuesto, se analizaron probetas cúbicas de acero tipo 316L [3] sometidas a compresión para dos tipos de celdas unitarias (ver Fig. 1). A los efectos de verificar la capacidad predictiva del modelo, los resultados han sido comparados con datos experimentales extraídos de la literatura cinetífica, habiéndose obtenido una buena correlación entre ambos.



Figura 1. Configuración de las celdas unitarias.

1. Wohlers, T., Additive manufacturing and 3D printing state of the industry. Wohlers Associates, Fort Collins, 2013, 6: p 269-375. 2. Tan, J. H. K., Sing, S. L., Yeong, W. Y., Microstructure modelling for metallic additive manufacturing: a review. Virtual and Physical Prototyping, 2020, 15(1): p. 87-105.
Braun, M., Iváñez, I., Aranda-Ruiz, J. (2020). Numerical analysis of the dynamic frequency responses of damaged micro-

lattice core sandwich plates. The Journal of Strain Analysis for Engineering Design, 2020, 55(1-2): p 31-41.



Matias Ezequiel Loza Peralta⁽¹⁾⁽²⁾*, Martín Lemes Lapasta⁽¹⁾, Alejandro Soba⁽¹⁾⁽³⁾

⁽¹⁾ Sección Códigos y Modelos, Gerencia Ciclo del Combustible Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Argentina. ⁽²⁾ Instituto de Tecnología Prof. J. A. Sábato, Universidad Nacional de San Martín-CNEA, Argentina.

⁽³⁾ CONICET, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): loza@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Desde hace unas décadas la industria nuclear busca diseñar nuevos reactores nucleares de mayor eficiencia termodinámica, así como con mayor seguridad de funcionamiento. Para estos reactores de la denominada Generación IV se requieren nuevos materiales que mantengan la integridad de los EECC (elementos combustibles) durante el mayor tiempo posible frente a un evento de accidente. De esta forma, estos nuevos materiales permiten que los sistemas de seguridad de un reactor nuclear tengan mayor tiempo para activarse en dichos casos y así evitar accidentes severos en el núcleo del reactor. Estos nuevos materiales dieron lugar a un nuevo concepto de combustibles denominados de tecnología avanzada o combustibles tolerantes a accidentes (ATF, por sus siglas en inglés) [1]. A nivel internacional, se están realizando esfuerzos para desarrollar herramientas de simulación de performance de combustibles que contengan dichos materiales, dentro de los cuales está el proyecto ATF-TS (Testing and Simulation for Advanced Technology and Accident Tolerant Fuels) del Organismo Internacional de Energía Atómica [2]. Este proyecto es la confluencia de dos proyectos previos denominados FUMAC y ACTOF. El primero buscó analizar el comportamiento del combustible frente a eventos de accidente mediante la modelización; el segundo, proveyó la información sobre las diferentes opciones de materiales ATF a los distintos países miembros. De manera similar, el proyecto ATF-TS busca comprender y abordar diferentes factores que afectan el diseño, la fabricación y el comportamiento del combustible en operación, como así también, los materiales nucleares innovadores utilizados en la actualidad en reactores de potencia, con el fin de aumentar la disponibilidad tecnológica de materiales candidatos a ATF.

Desde la Sección Códigos y Modelos, se participa en dichos esfuerzos buscando adaptar el código DIONISIO, que simula el comportamiento de barras combustibles, tanto en condiciones normales de operación como en condiciones de accidente [3,4]con la inclusión de nuevas librerías para materiales ATF, que junto a un reciente módulo de evolución de fisuras en la vaina, permite reproducir experimentos diseñados para estudiar fenómenos como el englobamiento de la vaina "balloning" y la explosión "burst", el cual puede observarse en la Figura 1.

En el marco de la inclusión de librerías para ATF en DIONISIO, se han desarrollado, hasta el momento modelos de combustibles basados en óxidos de torio [5], un posible candidato como alternativa al dióxido de uranio en reactores de Generación IV, modelos para Zr1%Nb y Acero para las vainas. Actualmente, se están estudiando diferentes opciones dentro de las cuales se destacan FeCrAl y Zircaloy recubierto. Este trabajo busca mostrar el avance en la inclusión de las nuevas librerías y analizar el comportamiento de estos materiales a través de las comparaciones con benchmarks y resultados experimentales realizados para materiales provistos por el ATF-TS. Uno de los benchmarks consiste en reproducir el experimento PUZRY, realizado con vainas de



Zircaloy-4, utilizando los parámetros correspondientes al material FeCrAl. En la Figura 1 se observa el resultado experimental comparado con la simulación del caso PUZRY-30 utilizando Zry-4.



Figura 1. Izquierda: Foto de la vaina finalizado el experimento PUZRY 30. Derecha: Estado final de la simulación

2. REFERENCIAS

1. K. Pasamehmetoglu et al., «State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels», Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA), 2018.

2. «Testing and Simulation for Advanced Technology and Accident Tolerant Fuels (ATF-TS)», dic. 18, 2018. https://www.iaea.org/projects/crp/t12032 (accedido dic. 07, 2021).

3. E. Goldberg, M. E. Loza Peralta, y A. Soba, «DIONISIO 3.0: Comprehensive 3D nuclear fuel simulation through PCMI cohesive and PLENUM models», Journal of Nuclear Materials, vol. 523, pp. 121-134, sep. 2019.

4. E. Goldberg, M. E. Cazado, M. E. Loza Peralta, y A. Soba, «New module for simulating experiments without irradiation included in the DIONISIO 3.0 code», Nuclear Engineering and Design, vol. 374, p. 111067, abr. 2021.

5. M. E. Loza Peralta, M. E. Gonzalez, E. Villarino, E. A. Bea, y A. Soba, «Thorium cycle models into DIONISIO code: species, thermomechanical behaviour and fission gas release», Journal of Nuclear Materials, p. 153279, sep. 2021.



SIMULACION DE DISLOCACIONES DE BORDE DE W-Re: SEGREGACION Y RESPUESTA MECANICA

María Inés Pascuet⁽¹⁾*, Julián R. Fernández⁽¹⁾, Nicolas Castin⁽²⁾, Giovanni Bonny⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Materiales CAC, CONICET/CNEA, Av. Gral Paz 1499, B1650LWP, Gral. San Martin, Argentina. ⁽²⁾ Nuclear Materials Science Institute, SCK CEN, Boeretang 200, (2400) Mol, Belgium

*Correo Electrónico (M.I.Pascuet): pascuet@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

El tungsteno y sus aleaciones son candidatos para aplicaciones en fusión nuclear debido a su alta temperatura de fusión y su alta resistencia a la pulverización. En particular, el W ha sido seleccionado como material de la primera pared de blindaje (Proyecto ITER) [1, 2]. La fragilidad intrínseca del W es uno de los principales riesgos que se imponen en el diseño de los componentes de cara al plasma y bajo alto flujo térmico. El desviador estará expuesto a una irradiación neutrónica de alto flujo que produce elementos de transmutación nuclear sólidos, como Re, Os, y gaseosos, como He y H [3]. Los efectos de Re y Os en las propiedades de los materiales se han estudiado durante varios años [4], especialmente, la investigación de las propiedades dúctiles del W y los mecanismos subyacentes de la deformación plástica son importantes para el desarrollo de aleaciones avanzadas. Se ha demostrado que la modificación química inducida por la irradiación tiene un fuerte impacto en la evolución microestructural del material en términos de acumulación de lazos de dislocación, cúmulos de vacancias y precipitados ricos en Re [5]. Los precipitados y la segregación son fuentes de endurecimiento porque inmovilizan las dislocaciones [6]. Por lo tanto, un conocimiento profundo de los mecanismos físicos en los que entra en juego el Re es una importante línea de investigación [7]. El objetivo del presente estudio es ampliar el conocimiento sobre la movilidad de las dislocaciones de borde en función de la cantidad de Re dispersa en la matriz de W.

Se aplica el método Metrópolis Monte Carlo (MMC) para investigar la segregación de Re alrededor de las líneas de dislocación de borde en tungsteno bcc. El contenido de Re varía entre el 0,1% y el 5%. La tensión de corte crítica a 700K se estudió aplicando dinámica molecular. Para todas las simulaciones se utiliza un potencial interatómico del tipo átomo embebido (EAM) para modelar las interacciones en el sistema ReW [7].

En el trabajo experimental de Hu et al. [8], se relacionaron tanto la microestructura de irradiación como el endurecimiento para el W en reactores de ensayo bajo diferentes condiciones a través de un modelo de barrera dispersa considerando bucles, cúmulos de vacancias y precipitados. Como resultado se pudo determinar la resistencia a dichos obstáculos. La Fig.1 muestra (en forma de bandas horizontales) los rangos de tensiones de desanclaje de dislocaciones obtenidos en el presente trabajo comparados con los resultados experimentales. Como puede verse, el efecto de la segregación de Re es, en todos los casos, significativamente mayor que la tensión de obstáculos de los defectos típicos de la irradiación (cúmulos de vacancias y bucles).



Fig.1: Tensión de los obstáculos para diferentes tipos de defectos de irradiación (cuadrado, círculo y triángulos, ref. [8]) en comparación con la tensión debida a la segregación (bandas horizontales, resultados de este trabajo). Las bandas para ITER abarcan el rango de 0,1-0,5% Re mientras que las bandas para DEMO abarcan 1-5% Re [9, 10].

Nuestros resultados muestran un fuerte endurecimiento a mayores concentraciones de Re en presencia de dislocaciones de borde, este efecto es más pronunciado a bajas temperaturas. Dada la alta tensión de desanclaje encontrada en los casos críticos, se predice que las dislocaciones de borde se vuelven prácticamente inmóviles en las condiciones de carga habituales, lo que aumenta la posibilidad de que se generen nuevas dislocaciones. Este efecto es, sin duda, significativo y debería tenerse en cuenta en los modelos de plasticidad a gran escala, como la dinámica de dislocaciones [11, 12].

2. REFERENCIAS

1. Zinkle, S.J., Fusion materials science: Overview of challenges and recent progress, Physics of Plasmas, 2005. 12, p. 1.

2. Matsuda, S., Tobita, K., Evolution of the ITER program and prospect for the next-step fusion DEMO reactors: status of the fusion energy R&D as ultimate source of energy, Journal of Nuclear Science and Technology, 2013. 50, p. 321-345.

3. Miyazawa, T., Hwang, T., Tsuchida, et al., Effects of helium on mechanical properties of tungsten for fusion applications, Journal of Nuclear Materials, 2018. 15, p. 154.

4. Hasegawa, A., Fukuda, M., Yabuuchi, K., Nogami, S., Neutron irradiation effects on the microstructural development of tungsten and tungsten alloys, Journal of Nuclear Materials, 2016. 471, p. 175–183.

5. M. Fukuda, K. Yabuuchi, S. Nogami, A. Hasegawa and T. Tanaka, Microstructural development of tungsten and tungstenrhenium alloys due to neutron irradiation in HFIR, Journal Nuclear Materials, 2014. 455, p. 460 - 463.

6. Pascuet, M.I., Bonny, G., Monnet, G., Malerba, L., The effect on the mechanical response of Cr and Ni segregation on dislocation lines in bcc Fe, Journal Nuclear Material. 2020. 539, p. 152319.

7. Bonny, G., Bakaev, A., Terentyev, D., and Mastrikov, Yu. A., Interatomic potential to study plastic deformation in tungstenrhenium alloys, Journal of Applied Physics. 2017. 121, p. 165107.

8. X. Hu, T. Koyanagi, M. Fukuda, K. Kumar, L.L. Snead, B.D. Wirth, Y. Katoh, J. Nucl. Mat. 480 (2016) 235.

9. M.R. Gilbert, J.C. Sublet, Nucl. Fusion 51 (2011) 043005.

10. H. Bolt, V. Barabash, W. Krauss, J. Linke, R. Neu, S. Suzuki, N. Yoshida, A. U. Team, J. Nucl. Mater. 329–333 (2004) 66.

11. E. Tarleton, S. Roberts, Philosophical Magazine A 89(31) (2009) 2759-2769.

12. Y. Li, C. Robertson, J.Nucl.Mat. 504 (2018) 84-93.



María Inés Pascuet⁽¹⁾*, Julián R. Fernández^(1,2) *, Viviana Ramunnⁱ⁽¹⁾, Roberto Pasianot^(1,2)

⁽¹⁾ Gerencia Materiales CAC, CONICET/CNEA, Av. Gral Paz 1499, B1650LWP, Gral. San Martin, Argentina. ⁽²⁾ Instituto Sabato UNSAM/CNEA

*Correo Electrónico: pascuet@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

El UMo es el prototipo de material que se propone para un nuevo combustible nuclear de bajo enriquecimiento [1, 3]. El propósito del reemplazo de los combustibles nucleares tradicionales por aleaciones de U de alta densidad, es incrementar el quemado del material físil y disminuir la cantidad de residuos de alta actividad. La aleación de U-Mo se colamina o se dispersa en una matriz de Al que actúa como soporte mecánico y permite la rápida transmisión del calor generado por fisión. La fisión de los isótopos de uranio bajo irradiación produce especies de gas inerte como Xe y Kr, estos tienen una fuerte tendencia a precipitar en pequeñas burbujas debido a su baja solubilidad. Los resultados experimentales mostraron que el comportamiento de las nanoburbujas intragranulares es peculiar: se forma una superred de nanoburbujas que es coherente con la red de UMo [4]. En particular, las nanoburbujas tienen un diámetro de 3-4 nm y se alinean en una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) (constante de la red ~ 12 nm), que está orientada paralelamente a la red cúbica centrada en el cuerpo de UMo (bcc) subyacente [5]. En la actualidad se está estudiando dicha red para comprender cuál es el mecanismo de formación subvacente y las condiciones particulares en las que se forma (temperatura y quemado). Otro resultado experimental es la recristalización del combustible o estructura de alto quemado. La recristalización es algo muy común en los combustibles nucleares, cuando estos son irradiados a alto quemado a temperaturas relativamente bajas (< 0.4 de la temperatura absoluta de fusión). La continua irradiación conduce a una acumulación de daños que no pueden ser eliminados a bajas temperaturas. Cuando se alcanza un cierto umbral de quemado, los granos de combustible originales (de 5 a 30 micrones) desarrollan un proceso de refinamiento, durante el cual su tamaño disminuye hasta 0.1 a 0.3 micrones. Esto es muy similar a lo que ocurre con los metales trabajados en frío cuando se recuecen (recristalización y/o poligonización). Durante este proceso en UMo, la red de nanoburbujas se destruye, y se forman burbujas más grandes en los bordes de granos recién refinados. Este fenómeno es muy importante porque conduce a una aceleración del hinchamiento del combustible (swelling) [6].

El comportamiento de burbujas pequeñas de Xe en la aleación U-Mo fue estudiado mediante simulaciones atómicas [7, 8] de dinámica molecular. Se estudiaron las propiedades termodinámicas y las interacciones entre ellas aunque mucho falta por hacer para comprender el comportamiento de las pequeñas burbujas de Xe y nano-voids, especialmente los procesos básicos que rigen la migración, coalescencia y liberación de átomos de Xe. En este trabajo estudiamos la interacción de las burbujas para distintos tamaños y distintas concentraciones de Xe y vacancias a una temperatura dada. Las simulaciones se realizaron mediante el código LAMMPS [9]. También estudiamos la movilidad de átomos de Xe en bordes de grano. Los potenciales interatómicos utilizados son del tipo EAM desarrollados por Smirnova et al. [10]



ajustados a datos ab-initio y testeados mediante el cálculo de las propiedades generales de las aleaciones U, Mo, Xe, U-Mo e intermetálico U_2 Mo.

2. REFERENCIAS

1. Lundberg, L., High-temperature interdiffusion and phase equilibria in U-Mo, Journal of Nuclear Materials, 1989. 167, p. 64.

2. Snelgrove, J., Hofman, G., Meyer, M., Trybus, C., Wiencek, T., Development of very-high-density low-enriched-uranium fuels, Nuclear Energy Design, 1997. 178, p. 119.

3. Meyer, M.K., Hofman, G.L., et al. Low-temperature irradiation behavior of uranium-molybdenum alloy dispersion fuel, Journal of Nuclear Materials, 2002, 304, p. 221.

4. Van den Berghe, S., Van Renterghem, W., Leenaers, A., Transmission electron microscopy investigation of irradiated U– 7 wt%Mo dispersion fuel, Journal of Nuclear Materials, 2008. 375, p. 340.

5. Gan, J., Miller, B.D., et al. Microstructural characterization of irradiated U–7Mo/Al–5Si dispersion fuel to high fission density, Journal of Nuclear Materials, 2014. 454 (1-3), p. 434.

6. Salvato, D., Leenaers, A. et al. The initial formation stages of a nanobubble lattice in neutron irradiated U(Mo), Journal of Nuclear Materials, 2020. 529, p. 151947.

7. Beeler, B., Hu, Sh., Zhang, Y., Gao, Y. A improved equation of state for Xe gas bubbles in gamma U-Mo fuels, Journal of Nuclear Materials, 2020. 530, p. 151961

8. Xiao, H., Long, C., Tian, X., Li, S., Atomistic simulations of the small xenon bubble behavior in U–Mo alloy, Materials and Design, 2015, 74, p. 55.

9. Plimpton S., J. Comp. Phys., 1995. 117, P. 1.

10. Smirnova, D.E., Kuksin, A. et al. A ternary EAM interatomic potential for U–Mo alloys with xenon, Modelling and Simulation in Material Science and Engineering, 2013. 21, p. 035011.



SOFTWARE OPEN-SOURCE PARA LA GENERACIÓN DE ESTRUCTURAS BICONTINUAS ESTOCÁSTICAS

Nicolás Vazquez⁽¹⁾*, Carlos J. Ruestes^(1,2)

 ⁽¹⁾Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN), Universidad Nacional de Cuyo, Padre Jorge Contreras, 1300, M5502JMA, Mendoza, Argentina.
 ⁽²⁾Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), CONICET – UNCuyo, Padre Jorge Contreras 1300, M5502JMA,

Mendoza, Argentina

*Correo Electrónico (Nicolás Vazquez): nicolasvazquez95@gmail.com

1. RESUMEN

Las microestructuras bicontinuas estocásticas, en las cuales se presentan dos fases contiguas interpenetradas, son características de muchos materiales. Algunos ejemplos se encuentran en las aleaciones producidas mediante descomposición espinodal, mezclas de polímeros, microemulsiones, espumas metálicas o poliméricas, e incluso en los metales nanoporosos producidos por corrosión selectiva [1]. Estos materiales se estudian, a menudo, mediante distintas técnicas de simulación computacional, para lo cual es necesario contar con un sistema que represente fielmente al objeto de estudio.

Los metales nanoporosos son un caso particular de estas microestructuras. Estos materiales, también conocidos como nanoespumas, cuentan con propiedades mecánicas excepcionales y sus aplicaciones resultan muy variadas, incluyendo componentes para la industria nuclear, aeroespacial, electrónica y de biomateriales. Para determinar sus propiedades mecánicas, se recurre a menudo a una combinación de ensayos de nanoindentación microcompresión. El uso de simulaciones computacionales (elementos finitos, dinámica molecular, etc) ha permitido la identificación de dimensiones características y aspectos topológicos que influyen en sus propiedades mecánicas, ofreciendo algunas para el desarrollo de estos materiales [2].

En este contexto, la generación de modelos computacionales fidedignos resulta clave para la correcta evaluación de estos materiales. El esquema tradicional de preparación de muestras nanoporosas computacionales se ha basado principalmente en el método de campo de fase (phase-field) mediante la ecuación de Cahn-Hilliard, y métodos Monte Carlo. Usualmente, una dificultad en esta tarea es el costo computacional de preparar la topología requerida en las muestras, especialmente para sistemas de gran tamaño, factor que ha dificultado el avance de las investigaciones. Recientemente, e inspirados es una propuesta de Cahn, Soyarslan et al. [3] proponen un nuevo método para la generación de estructuras bicontinuas periódicas basado en la superposición de ondas sinusoidales con longitud de onda fija y un conjunto fijo de direcciones, dentro de una celda cúbica. Aunque este método ha sido aplicado exitosamente a la generación de muestras para simulaciones mediante elementos finitos [3] y dinámica molecular [4], no se advierte la existencia de una herramienta software libre para la generación de estos modelos.

En este trabajo se presenta un software de código abierto para la generación de estructuras bicontinuas en forma sencilla y eficiente, utilizando el método propuesto en [3]. En particular, se trata de una herramienta desarrollada en Python. Mediante la organización de la secuencia de funcionamiento en términos de operaciones matriciales y haciendo uso de la librería Tensorflow para ejecución en GPUs, se obtiene una aceleración de 30X respecto a una implementación en multi-CPU. La herramienta permite la generación de espumas nanoporosas con diversa



estructura cristalina y cuyo formato es completamente compatible con LAMMPS. A través de un caso de estudio, se presenta además una caracterización completa de una espuma de tantalio nanoporoso, incluyendo densidad relativa, tamaño medio de filamento, superficie específica, curvatura media y genus, entre otras características.



Figura 1. Izq. Modelo atomístico de tantalio nanoporoso generado con la herramienta desarrollada en este trabajo. Der. Micrografía SEM de una muestra de tantalio nanoporoso producida mediante corrosión selectiva.

2. REFERENCIAS

1. Weissmüller, J., Newman, R. C., Jin, H. J., Hodge, A. M., & Kysar, J. W. (2009). Nanoporous metals by alloy corrosion: formation and mechanical properties. Mrs Bulletin, 34(8), 577-586.

2. Richert, C., & Huber, N. (2020). A review of experimentally informed micromechanical modeling of nanoporous metals: from structural descriptors to predictive structure–property relationships. Materials, 13(15), 3307.

3. Soyarslan, C., Bargmann, S., Pradas, M., & Weissmüller, J. (2018). 3D stochastic bicontinuous microstructures: Generation, topology and elasticity. Acta Materialia, 149, 326–340. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.01.005

4. Liu, C., & Branicio, P. S. (2019). Efficient generation of non-cubic stochastic periodic bicontinuous nanoporous structures. Computational Materials Science, 169, 109101. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109101

ADSORCIÓN DE H₂O EN LA SUPERFICIE (111) DE c-ZrO₂

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Saúl Pérez Beltrán⁽¹⁾, Pablo H. Gargano⁽²⁾*, Mariano D. Forti⁽²⁾, Gustavo E. Ramírez Caballero⁽³⁾, Perla B. Balbuena⁽¹⁾, Gerardo H. Rubiolo^(2,4), Paula R. Alonso⁽²⁾

⁽¹⁾ Texas A&M University College of Engineering, 3127 TAMU, College Station, TX 77843-3127 (ZACH), E.E.U.U. ⁽²⁾ Comisión Nacional de Energía Atómica – Universidad Nacional de San Martín, Avenida General Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Cra 27 calle 9, Bucaramanga, Colombia. ⁽⁴⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): gargano@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Se presenta el análisis de la interacción de moléculas de agua en la superficie de óxido de circonia de estructura cúbica, c-ZrO₂. La estabilidad del óxido es clave para el mantenimiento de las condiciones de diseño y la protección contra la penetración de hidrógeno en la vaina protectora de aleación base Zr-Nb en el elemento combustible y partes estructurales en reactores nucleares refrigerados con agua pesada [1]. La estructura c-ZrO₂ es la que podría encontrarse bajo condiciones de presión [2] o por descomposición de Zr(OH)₄ [3]. Asimismo, puede formarse a partir de la estructura tetragonal de la ZrO₂ en materiales base Zr dopados con Ce [4], lo que puede darse en materiales base Zr que han sufrido irradiación y presentan Ce sustitucional como producto de fisión. Este polimorfismo del óxido ha sido observado en la superficie de vainas de Zr [5] y en superficies de Zr por la técnica de microscopía electrónica de transmisión [6 - 9]. Su formación se predice sobre la superficie del material base Zr por deposición de átomos de O [9]. La superficie elegida de c-ZrO₂ es la (111) informada como las más estable experimentalmente [10]. Los cálculos se hicieron en tres etapas utilizando el paquete de programas VASP [11]. La primera fue la optimización del modelo de la estructura con el criterio de minimización de la energía total por medio de la relajación de los parámetros estructurales. La segunda etapa consistió en encontrar las dimensiones de la supercelda de cálculo para que represente a la superficie en contacto con el volumen, y la determinación de la energía de superficie. La tercera etapa involucró las simulaciones por dinámica molecular de la interacción de la superficie con moléculas de agua.

Los cálculos en volumen se realizaron para la estructura cúbica de la circonia $(c - ZrO_2)$ grupo espacial 225, posiciones de Wyckoff 8c (O) y 4a (Zr), resultando de la minimización de la energía en función de las posiciones iónicas y del volumen un parámetro de red de 5,513 Å. Para los análisis superficiales, la lámina con orientación (111) utilizada en las simulaciones constó de 24 capas, y se usó una grilla de Monkhorst-Pack de 7 × 7 × 1. Como es usual se definió a la energía superficial como $\sigma = (E - E_0)/2A$, donde A es el área de la superficie (en este caso es A = 11,490 $Å^2$), E_0 es la energía de la celda sin vacío y E es la celda clivada. Para elegir las dimensiones adecuadas de la celda se estudió, primero, la convergencia de la energía con el vacío, obteniendo 0,1 meV para un vacío de 9 Å. Luego, se estudió la convergencia de la energía superficial con el número de capas N. Para ello se calcularon celdas con hasta 39 capas, con un átomo por capa, y se observó que para N \ge 12 la relación entre E(N) y N es lineal con E(N) = E_{uf} N/3 + 2A \sigma, donde E_{uf} es la energía por fórmula unidad. Los valores de este ajuste son $E_{uf} = -28,3128 \text{ eV y} \sigma = 0,05227 \text{ eV}$ $Å^2/$, este último convergido en 1,6 meV/ $Å^2$. Adicionalmente se estudió la relajación interplanar y se verificó que a partir de la capa subsuperficial 10, las distancias interplanares se mantienen igual que las del volumen con una precisión de $5 \times 10-4$ Å. Todo esto permitió concluir que es adecuada una celda de 24 capas, compuesta por 2 superficies, cada una de 10 capas relajadas y 2



fijas, separadas por un vacío de 9 Å. Los resultados de energía y estructura de volumen fueron aceptables en comparación a los informados en la literatura [9, 12]. Los resultados de energía superficial son algo mayores pero comparables a los informados [10].

Los análisis de los mecanismos disociativos del agua en la superficie (111) de la c – ZrO_2 se hicieron por la técnica de dinámica molecular (AIMD) con el programa VASP, version vasp_gam. La supercelda empleada en base a la lámina superficial fue de $3 \times 3 \times 1$. El paso de tiempo fue igual a 1 fs y la malla KPOINTS se definió igual a $1 \times 1 \times 1$. En la zona de vacío se empacaron moléculas de agua según una densidad de 1 g/cm³. El cálculo de AIMD se ejecutó a 300, 900, y 1500 K a intervalos de 10 ps cada uno. Se observó (Figura 1) que la adsorción disociativa del agua se da de manera espontánea incluso a 330 K. El hidrogeno se adsorbe en átomos de oxígeno. El grupo hidroxilo se adsorbe en átomos de circonio. Sólo al alcanzar los 1500K el AIMD muestra un intercambio de átomos de oxígeno. La absorción de hidrogeno no se da con los parámetros de simulación empleados a pesar del intercambio de oxígeno a elevada temperatura. Por último, El cálculo de AIMD no muestra una reconstrucción superficial significativa, incluso a 1500 K. Nuestra conclusión es que la superficie (111) de circonia cúbica se muestra muy estable frente a la adsorción de moléculas de agua o de átomos de oxígeno o hidroxilos producto de su disociación.



Figura 1. Mecanismo de adsorción disociativa del agua en la superficie de c-ZrO2

2. REFERENCIAS

1. B. Cox, F. Garzarolli and P. Rudling, Corrosion of Zr-Nb Alloys. ZIRAT-9 Special Topics Report, Advanced Nuclear Technology International Ekbacken 33, Sweden, 2004.

2. Katz, G., X-Ray Diffraction Powder Pattern of Metastable Cubic Zr02. Journal of the American Ceramic Society – Discussion and notes, 1971. p.531.

3. M. A. Nazir, T. Mahmood, A. A. Zafar, N. Akhtar, T. Hussain, M. A. Saeed, F.-e-Aleem, A. Saeed, J. Raza and C. Cao, Electronic, optical and elastic properties of cubic zirconia (c-ZrO2) under pressure: A DFT study. Physica B: Physics of Condensed Matter, 2020. 604: pp. 412462.

4. M.Yashima, S.Sasaki, M.Kakihana, Y.Yamaguchi, H.Arashi, M. Yoshimura, Oxygen-Induced Structural Change of the Tetragonal Phase Around the Tetragonal-Cubic Phase Boundary in ZrO2-YOI.5 Solid Solutions. Acta Cryst., 1994. BS0:pp. 663-672.

5. Z. Lu, A. Chernatynskiy, M. J. Noordhoek, S. B. Sinnott and S. R. Phillpot, Nanoindentation of ZrO2 and ZrO2/Zr systems by molecular dynamics simulation. Journal of Nuclear Materials, 2017. 486: pp. 250-266.

6. R. Ploc, A transmission electron diffraction study of ZrO2 on α-Zr (0001). J. Nucl. Mater., 1982. 110:pp. 59-64

7. R. Ploc, Electron diffraction analysis of ZrO2 on αZr (11-20). J. Nucl. Mater., 1983. 113:pp.75-80.

8. R. Ploc, Electron diffraction from ZrO2 on αZr(10-10). J. Nucl. Mater., 1983. 115:pp.110-117

9. M.J. Noordhgoek, T. Liang, T.W. Chiang, S.B. Sinnott, S.R. Phillpot, Mechanisms of Zr surface corrosion determined via molecular dynamics simulations with charge-optimized many-body (COMB) potentials. J. Nucl. Mater., 2014. 452:pp.285295

10. H. Luo, D. Tian, C. Zeng, Y. Fu, H. Wang, First principles study the behavior of of oxygen vacancy on the surface of ZrO2 and Zr0.97M0.03O2. Computational Condensed Matter, 2017. 11:pp 1-10

11. G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Physical Review B, 1996. 54 (6): pp. 11169-11186.

12. L. Momenzadeh, I. V. Belova, G. E. Murch, Prediction of the lattice thermal conductivity of zircon and the cubic and monoclinic phases of zirconia by molecular dynamics simulation. Computational Materials Science, 2020. 176:109522-9; A. Christensen and E. A. Carter, First-principles study of the surfaces of zirconia. Physical review B, 1998. 58(12).

EVALUACIÓN DEL TRABAJO DE SEPARACIÓN DEL ÓXIDO DE CIRCONIO TETRAGONAL A LA SUPERFICIE DE CIRCONIO METÁLICA

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Pablo H. Gargano⁽¹⁾, Mariano D. Forti⁽¹⁾, Laura Kniznik⁽¹⁾, Gerardo H. Rubiolo^(1,2), Paula R. Alonso⁽¹⁾*

⁽¹⁾Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Instituto Sabato UNSAM-CNEA), Av. Gral. Paz 1499, B1650 Villa Maipú, Buenos Aires, Argentina

⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): pralonso@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

El circonio y sus óxidos son de gran interés por tratarse el Zr del material base de componentes del elemento combustible en reactores nucleares, y por estar por tanto dicho metal expuesto a medios corrosivos. La mejora de la resistencia a la corrosión en aleaciones base Zr de uso nuclear es uno de los objetivos perseguidos por este grupo de trabajo, junto con la elevación de la temperatura de uso, y la propuesta es desarrollar una aleación de composición Zr1%(Nb,Ta) que cumpla estos requisitos [1]. La adhesión de la capa de óxido formada sobre el metal es de interés para determinar la energía requerida para su rotura. Una de las estructuras mayoritarias del óxido es la tetragonal ZrO, [2]. El objetivo del presente trabajo fue calcular, dentro del marco de la Teoría de la Funcional Densidad, el trabajo de separación de la interfaz circonio /circonia tetragonal (Zr/t-ZrO₂), como primera aproximación al comportamiento de las aleaciones Zr1%(Nb,Ta). Para ello, se calcularon las energías totales de los bloques de metal y de los óxidos y luego las energías de las interfaces. También se analizaron la composición y el apilamiento de las superficies para elegir la configuración más probable. El modo de carga sobre la superficie es tracción. Los cálculos fueron hechos dentro del marco de la DFT [3] usando el método Projector Augmented Wave [4] implementado en el código Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [5], en la Aproximación del Gradiente Generalizado según la parametrización PBE [6].

Hemos realizado trabajos previos para identificar las superficies de Zr más estables [7] a partir de las cuales es posible construir un bloque de interfaz. Comenzamos los cálculos considerando una interfaz de Zr con orientación (1120), que resultó la orientación de menor energía en nuestros cálculos previos [7], y el óxido ZrO_2 con orientación (001), correspondiente a la información experimental [8]. Analizamos aquí las interfaces con dos posibles terminaciones del óxido, la terminación Zr y la terminación O [7]. Se construyeron los bloques superficiales en función de estos datos haciendo un estudio de convergencia de las propiedades superficiales en función del número de capas atómicas y los parámetros de cálculo. El criterio fue de convergencia en energía al variar el número de capas con la condición de que las láminas de cada material, Zr y t-ZrO₂, fueran suficientemente gruesas como para que en las capas más internas se reprodujeran las propiedades de los materiales en volumen. Con los bloques superficiales se armaron por apilamiento los modelos de interfaz. Debido al desajuste entre los parámetros de estructura del ZrO₂, tetragonal, y el Zr, hexagonal, el óxido se verá sometido a una compresión y el circonio a tracción. Se utilizaron superficies de 1 × 1 para el Zr y 2 × 2 para el ZrO₂ como mejor ajuste sin aumentar exorbitantemente la cantidad de átomos.

La interfaz se construyó con dos láminas de metal separadas por una de óxido. Este modelo, conocido como sandwich, es adecuado para representar la periodicidad en el código de cálculo.

Con el objetivo de reducir los tiempos de cálculo, éste se realizó sin relajar las posiciones de los átomos de las superficies o de las interfaces, a diferencia de lo aplicado por este grupo en trabajos previos [7,9].



Primero se obtuvo la distancia interfacial (d) para las distintas composiciones de las superficies y, luego, se obtuvieron los parámetros de red de la superficie, ambos minimizando la energía de la supercelda.

En la Tabla 1 se presentan los distintos resultados de este proceso: el número de átomos de cada especie Nspecie, el número de capas de cada parte del sistema Nlayers, los parámetros de red de la superficie a y b, la separación interfacial d y el trabajo de separación Wsep. Este último se calcula como:

$$W_{sep} = \frac{1}{2A} \left(E_{Zr}^{surf} + E_{ZrO_2}^{surf} - E_{Zr/ZrO_2}^{interf} \right) \tag{1}$$

donde: E_{Zr/ZrO_2}^{interf} es la energía de la supercelda de la interfaz, $E_{Zr}^{surf} y E_{ZrO_2}^{surf}$ son las energías de las superceldas de las superficies y A es el área de la interfaz. Para la interfaz de circonia con terminación de Zr se consideraron las posiciones top y hollow, según la ubicación relativa de los átomos más próximos de Zr en el metal y en el óxido.

Interfaz	No	N _{Zr}	Nlayers		а	b	d	W_{sep}
			Zr	ZrO_2	Å	Å	Å	J/m ²
Zr top	48	50	13	15	7.1417	7.1417	2.50	2.030
Zr hollow	48	50	13	15	6.9959	6.9959	2.00	2.534
O term	64	50	11	15	7.1417	6.9988	1.05	7.659

Tabla 1. Resultados de las distintas terminaciones de la interfaz $Zr(112\overline{0})/ZrO_2(001)$

Concluimos que la interfaz con mayor adherencia es la que tiene terminación de O. Esta tendencia coincide con la del sistema Ni(Fe)/c - ZrO₂ (001) [10], con un trabajo de separación similar al caso de la interfaz con metal Ni o Fe. Podemos decir, además, que nuestro sistema tiene una adhesión comparable a la de un sistema de reconocida buena adhesión, el Nb/Al₂O₃, cuyo $W_{sen} = 9.8 \text{ J/m}^2$ [11].

2. REFERENCIAS

1 Alonso; Ferreirós; Forti; Gargano; Kniznik; Lanzani; Rubiolo (Inventores), Aleaciones de circonio con resistencia a la corrosión y temperatura de servicio mejoradas para usar en el revestimiento del combustible y las partes estructurales del núcleo de un reactor nuclear. Patente de Invención N°: AR110991B1 concedida por el INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL (INPI) a través de la Disposición de la ADMINISTRACIÓN NACIONAL DE PATENTES N° DI-2021-270-APN-ANP#INPI del día 31 de agosto de 2021. Publicación de la concesión en el Boletín N° 1175 del día 22 de septiembre de 2021.

2 Dong Jun Park, Jeong Yong Park, Yong Hwan Jeong, Jeong Yong Lee, Microstructural characterization of ZrO2 layers formed during the transition to breakaway oxidation, Journal of Nuclear Materials 399 (2010) 208–211

3. Hohenberg, P., Kohn, W., Phys. Rev., 1964. 136: p. B864-B871; Kohn, W., Sham, L.J., Phys. Rev., 1965. 140: p. A1133-A1138. 4. Blöchl, P.E., Phys. Rev., 1994. 50: p. 17953-17979.

5. Hafner, J., Journal of Computational Chemistry, 2008. 29: p. 2044-2078.

6. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868.

7. Alonso, P.R., Gargano, P.H., Forti, M.D., Kniznik, L., Rubiolo, G.H., Revista Matèria, 2018. 23(02): p. 1517-7076.

8. A. T. Motta, M. J. Gomes da Silva, A. Yilmazbayhan, R. J. Comstock, Z. Cai, and B. Lai, Microstructural Characterization of Oxides Formed on Model Zr Alloys Using Synchrotron Radiation, Journal of ASTM International, Vol. 5, No. 3, Paper ID JAI101257, Available online at www.astm.org

9. Forti, M.D., Alonso, P.R., Gargano, P.H., Balbuena, P., Rubiolo, G.H., Surf. Science, 2016. 647: p. 55-65.

10. S.V. Eremeev, S. Schmauder, S. Hocker, S.E. Kulkova. Ab-initio investigation of Ni(Fe)/ZrO2(001) and Ni-Fe/ZrO2(001) interfaces. Surface Science 603 (2009) 2218–2225

11. M.C. Muñoz, S. Gallego, J.I. Beltrán, J. Cerdá. Adhesion at metal-ZrO2 interfaces. Surface Science Reports 61 (2006)303-344



C. Gonzalez⁽¹⁾, R. Wang⁽²⁾⁽³⁾, B. Stauder⁽⁴⁾, R. Fernández Gutiérrez⁽⁴⁾, S. Sommadossi⁽¹⁾*, M. C. Poletti⁽²⁾⁽³⁾

⁽¹⁾ Instituto de Investigación en Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería (IITCI), Universidad Nacional del Comahue, CONICET-UNCo, Buenos Aires 1400, 8300 Neuquén Capital, Argentina.

⁽²⁾ Institute of Materials Science, Joining and Forming, Graz University of Technology, Kopernikusgasse 24/I, A-8010 Graz,

Austria.

⁽³⁾Christian Doppler Laboratory for Design of high-performance alloys by thermomechanical processing, Boltzmanngasse 20/1/3, 1090 Wien, Austria.

⁽⁴⁾ Nemak Linz GmbH, Zeppelinstraße 24, A-4030 Linz, Austria.

* silvana.sommadossi@fain.uncoma.edu.ar

1. RESUMEN

En la industria automotriz es de gran importancia el control de los tratamientos térmicos sobre aleaciones de aluminio para la obtención de resistencia mecánica en la producción de tapas de cilindro. Para ello, se incentiva el estudio del comportamiento microestructural de estas aleaciones en función de la temperatura. Si bien, las secuencias de precipitación de los sistemas Al-Si-Mg y Al-Si-Cu son bien conocidas, las aleaciones Al-Si-Cu-Mg requieren mayor investigación ya que su secuencia de precipitación es dependiente de la composición e historia térmica [1]. Se ha determinado que las fases Q'(Al5Mg8Si6Cu2), β "(Mg2Si) y θ '(Al2Cu) tienen la mayor influencia en el potencial endurecimiento [2]. En este trabajo se presenta el estudio de la aleación AlSi7MgCu0.5, mediante modelado computacional en MatCalc© Software y aplicando técnicas experimentales como el análisis mecánico dinámico (DMA). Se busca describir el proceso de solidificación y la secuencia de precipitación con el objetivo de optimizar los procesos industriales. Se utiliza información proveniente de análisis de microsonda electrónica (EPMA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) como input y validación de las simulaciones computacionales.

Para la simulación de solidificación se emplean cálculos de equilibrio y el modelo de Scheil-Gulliver, mientras que para la cinética de precipitación se utiliza SFFK como modelo base. La precipitación se controla ajustando parámetros característicos de la aleación como formas de los precipitados, sitios de nucleación y modelos de nucleación para cada fase. Los resultados indican que la fase Q' se transforma a partir de la fase metaestable θ ' (Figura 1), consumiendo Si y Mg desde la matriz. Se encuentra una buena correlación entre las temperaturas de los eventos microestructurales evidenciados con DSC y DMA.

Palabras clave: Aleación de aluminio, Termodinámica, Cinética de precipitación, Modelado computacional, MatCalc, DSC, DMA.



Figura 1. Resultados de la simulación de calentamiento DSC (20K/min): fracción de fases [mf] vs temperatura [°C].

1. E. Sjölander and S. Seifeddine, The heat treatment of Al-Si-Cu-Mg casting alloys, J. Mater. Process. Technol., vol. 210, pp. 1249–1259, 2010.

2. D. Ram, R. Wang, F. Krumphals, B. Stauder, and C. Poletti, Effect of thermal treatment parameters in the age-hardening of AlSi7MgCu0.5, ISDM Conference, pp. 1–7, 2019.



SIMULACIÓN DE TRANSICIONES MORFOLÓGICAS EN SISTEMAS DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS MEDIANTE SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR Y REDES NEURONALES

María V. Uranga⁽¹⁾, Cristian Balbuena⁽¹⁾, Ezequiel R. Soulé⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): victoria.uranga@intema.gob.ar

1. RESUMEN

La micro-separación de fases que da lugar a la formación de estructuras períodicas de diferente morfología (cúbicas, hexagonal, lamelar, giroide, etc.), es característica de sistemas anfifilicos como surfactantes o copolimeros en bloque. Recientemente se ha observado la formación de las mismas estructuras en mezclas de esferas con interacciones no direccionales para determinadas combinaciones de interaciones atractivas y repulsivas [1]. El conocimiento de la relación entre las propiedades moleculares, la estructura a escala atómica y el comportamiento nanoscópico de autoensamblado puede proveer una guía para la síntesis de nanopartículas con interacciones específicas que formen diferentes mesofases.

En este trabajo se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular con el software LAMMPS [1]. Se empleó un modelo de grano grueso que consiste en una mezcla binaria de partículas esféricas A y B, las cuales interactúan a través de un potencial de Stillinger-Weber (SW), un potencial no direccional que produce las estructuras mencionadas [2].

Se caracterizó localmente al sistema y se estudiaron los mecanismos de las transiciones morfológicas que experimenta el modelo. Para ello se trabajó con parámetros estructurales específicos mediante el algoritmo TCC (Topological Cluster Classification) [3] (modo explícito), que es utilizado para identificar estructuras locales (clusters) en configuraciones generadas mediante simulaciones de Dinámica Molecular ó Montecarlo. Por otro lado, se trabajó con redes neuronales [4] (modo implícito), que son un conjunto de algoritmos diseñados especialmente para reconocer patrones.

En la Figura 1 se muestra la transición morfológica que transita un sistema del tipo AB al bajar la temperatura. La curva negra registra el cambio de volumen del sistema durante el enfriamiento; en verde se presenta la fracción de partículas que adquieren una estructuración local (cluster del tipo 6A) calculado a través del TCC; y en amarillo se indica la fracción de partículas que se consideran formando una mesofase lamelar mediante la red neuronal.

Los resultados de este trabajo contribuyen a delinear el/los mecanismo/s de autoensamblado y formación de mesofases para poder controlar la formación de una fase objetivo de interés y por ende su funcionalidad.



Figura 1. Seguimiento de las transiciones morfológicas que atraviesa el sistema mediante un enfriamiento (en negro), mediante una caracterización estructural local de las partículas empleando TCC, utilizando como índicador el cluster 6A, (en verde) y redes neuronales (en amarillo).

1. PLIMPTON, Steve. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. Journal of computational physics, 1995, vol. 117, no 1, p. 1-19.

2. Kumar, A., & Molinero, V. 2017. Self-assembly of mesophases from nanoparticles. The journal of physical chemistry letters, 8(20), 5053-5058.

3. Malins A, Williams SR, Eggers J & Royall CP "Identification of Structure in Condensed Matter with the Topological Cluster Classification", J. Chem. Phys. 2013. 139 234506

4. DeFever, R. S., Targonski, C., Hall, S. W., Smith, M. C., & Sarupria, S. 2019. A generalized deep learning approach for local structure identification in molecular simulations. Chemical science, 10(32), 7503-7515. Formación de lamelas Ordenamiento posicional dentro de lamelas

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación, y la Universidad Nacional de Mar del Plata.



Sandra A. Wray⁽¹⁾, Melanie V. Adler⁽¹⁾, Darío Fiandrino⁽²⁾, Tomás Swinnen⁽²⁾, Agustín Soldán⁽²⁾, Anibal A. Rodriguez^(2,3,4)*

⁽¹⁾Departamento de Bioingeniería, Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA)

⁽²⁾ Departamento de Ing. Mecánica, Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA)

⁽³⁾ Centro de Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA)

(4) Instituto del transporte, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM)

*Correo Electrónico (autor de contacto): anrodriguez@itba.edu.ar

1. RESUMEN

El proyecto fue desarrollado por estudiantes de las carreras de Ing. Mecánica y Bioingeniería del Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA). Se concibió, diseñó y construyó un dispositivo de ensayos mecánicos uniaxiales en biomateriales y tejidos biológicos, con la opción de realizarlos en condiciones de similares a las del cuerpo humano (i.e. probetas sumergidas en soluciones a 37 \pm 1°C). El costo final del dispositivo fue menor a USD 1.700,00.

El equipo de ensayos (Figura 1) tiene fines principalmente educativos. Permite realizar ensayos dinámicos y cuasiestáticos en tracción, compresión, ensayos de creep y de relajación de tensiones, en probetas de tejidos biológicos y biomateriales. Su interfaz gráfica se diseñó para ser utilizada durante el dictado de clases, mostrando gráficos en tiempo real, permitiendo también el acceso offline de los datos. Los ensayos aportan información para caracterizar los materiales mediante el cálculo de parámetros mecánicos o la descripción de modelos viscoelásticos, en el marco de trabajos prácticos de las materias de las carreras de índole científico-tecnológicas. Además, el dispositivo tiene gran potencial para uso en investigación y servicios tecnológicos.





Figura 1. Máquina de ensayos construida para caracterización de biomateriales.

- 1. D.V. Knudson. Fundamentals of biomechanics. Vol. 183. 2nd edition. New York: Springer, 2007.
- 2. Y.C Fung. Biomechanics: mechanical properties of living tissues. Springer Science & Business Media, 2013.
- 3. A.G. Arias, C. G. Arias. Laboratorio de ensayos industriales, 14ava edición. Buenos Aires, Ediciones Litenia, 1999.
- 4. J. M. Gere, S. P. Timoshenko, Mecánica de materiales, 4ta edición. México DF, International Thomson Editores, 1999.
- 5. L.A. MathWorks. (2020). Gui de matlab, dirección: https://la.mathworks.com/discovery/matlab-gui.html.

6. F. Kreith, R. M. Manglik, M. S. Bohn, Principios de transferencia de calor, 7ma edición. México DF, Cengage Learning, 2012.

7. R. G. Budynas, J. K. Nisbett, Diseño en ingeniería mecánica de Shigley, 8va edición. Nueva York, McGraw-Hill, 2008.

IMPORTANCIA DE LA ENSEÑANZA PRÁCTICA EN PLANTA PILOTO CON PROBLEMAS ABIERTOS PARA CARRERAS CIENTÍFICO-TECNOLÓGICAS

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Antonela Orofino⁽¹⁾, Gustavo Wagner⁽¹⁾, Laura Fasce⁽¹⁾, Juan Rafael García⁽²⁾, Ulises Sedran⁽²⁾, Claudia Bidabehere⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral (UNL), CONICET, Colectora Ruta Nac. No 168 Km 0 – Paraje El Pozo (3000) Santa Fe, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): cmbidabe@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La educación en carreras científico-tecnológicas debe tener como propósito no solamente asegurar una sólida formación académica, sino también propender al bien común. Debería también incluir tareas de índole experimental desarrolladas de manera tal que motiven a docentes y alumnos en la tarea de enseñar y aprender.

Como asignatura clave en las carreras universitarias de ciencias, ingenierías y profesiones afines con orientación tecnológica e industrial, es necesario discutir la orientación que debe darse a la Ciencia de Materiales.

En los últimos años se ha hecho énfasis en metodologías de enseñanza basadas en la resolución de problemas reales, y se ha señalado como elemento pedagógico esencial a la motivación de los estudiantes[1]. Algunos aspectos que inciden positivamente en dicha motivación son: el uso de contextos relevantes, el entusiasmo del profesor, la calidad de las actividades de enseñanza y la inspiración de autonomía y competencia. Otro elemento importante para la motivación es el que deriva de una metodología de enseñanza-servicio, basada en problemas reales, orientada a soluciones concretas y que permite a los estudiantes indagar e involucrarse en forma solidaria con el contexto social. La incorporación de prácticas de aprendizaje-servicio puede generar también innovaciones tecnológicas e investigaciones relevantes socialmente, y permite formar profesionales con mejor capacidad de respuesta a los desafíos de la realidad [2]. Otra innovación es la propuesta de trabajar con problemas abiertos, definidos como aquellos en los que los datos, objetivos parciales y procedimiento a emplear no son conocidos a priori, sino por el contario son tareas "que implican la existencia de una o varias etapas en su resolución que deben ser aportadas por el solucionador mediante la acción del pensamiento productivo" [3]. La utilización de este tipo de problemas facilita la inclusión de aspectos de interés teórico-práctico, favorece el pensamiento divergente y, si se lleva adelante alentando a los estudiantes al intercambio y la discusión de ideas, permite apreciar las ventajas del trabajo en colaboración.

Es la intención de este trabajo compartir una experiencia innovadora que ha tenido lugar en la Planta Piloto de Ingeniería Química (PPIQ) de la UNMdP. Se apostó a la participación activa de alumnos, docentes y técnicos como integrantes de un equipo que durante un ciclo académico tomarían una parte del tiempo de cursada para resolver un problema real y abierto (en este caso, no resuelto aún incluso por los propios docentes). Esta experiencia permitió la realización de numerosos trabajos prácticos especiales (TPEs) orientados a la mejora de equipos de la Planta Piloto de Ingeniería Química, la incorporación de nuevas prácticas y a la participación en servicios institucionales y comunitarios [4]. Mediante estas actividades se busca promover la iniciativa en la planificación del trabajo y en la ejecución experimental autónoma y responsable.



Los alumnos deben afrontar la incertidumbre que implica la toma de decisiones y discutir con los compañeros. Se ponen de manifiesto habilidades de comunicación y trabajo en grupo, como expresarse, escuchar, proponer y confrontar ideas. La premisa es el análisis crítico de los resultados obtenidos, la optimización del tiempo de trabajo en Planta y de los recursos con los que se cuenta y la toma de conciencia sobre el impacto ambiental de las actividades que se llevan adelante.

Se espera que un ejemplo concreto de un TPE, que aborda uno de los temas de interés en ciencia y tecnología de materiales, pueda mostrar la modalidad de trabajo y de qué manera un análisis crítico de los resultados conduce a conclusiones útiles. En este ejemplo se empleó un lecho fijo, relleno con una resina protónica, como filtro de de-alcalinización para tratamiento de agua. El objetivo específico mínimo fue la evaluación del desempeño del material (parámetros de adsorción y cinéticos) y un objetivo adicional fue libre, debía ser propuesto por los mismos alumnos. Este tema es de interés industrial y se vincula al uso racional de los recursos y al impacto ambiental ya mencionados. Además, y de modo no menos importante, está vinculado con procesos que tienen lugar en un dispositivo empleado en la PPIQ (lecho mixto) para la producción de agua de alta pureza. La PPIQ ha brindado el servicio de producción de agua tratada que requieren todos los laboratorios de docencia del Departamento de Ing. Química y en Alimentos, y mediante la venta de su remanente financia gastos de mantenimiento del sistema y para mejoras de equipos. Con los TPEs se promueve la iniciativa y la adopción de actitudes de confianza y seguridad. Además, permite comprobar que cuando algo en los planes propuestos no sale según lo esperado, siempre se aprende. De hecho, al resolver un problema abierto, los docentes también aprenden y reflexionan sobre su desempeño. Además, en caso de existir, se advierte la ocasional ausencia de atención y de la actitud crítica que se pretende inculcar. Entre otros ejemplos de TPEs que ilustran la importancia de aprender haciendo pueden mencionarse: el estudio de la sensibilidad paramétrica en la determinación de coeficientes de transferencia de masa, la verificación de control difusivo externo en procesos de intercambio iónico, la discriminación de regímenes de flujo en el estudio de distribuciones de tiempos de residencia en lechos fijos, la linealización de isotermas de equilibrio de adsorción, y el impacto de escoger un tamaño medio de partículas que sea representativo del conjunto en un lecho con una alta dispersión de tamaños [5].

Finalmente, es importante destacar que para que en la PPIQ fuera posible hacer este tipo de trabajos, fue necesario contar con la decisión política y el apoyo sostenido de las autoridades del Departamento, para que se cuente con los RRHH necesarios, que incluyen además de los docentes, el cargo de Técnico Electromecánico con que se cuenta desde el principio de actividades en la planta -y sin cuya participación no hubiera sido posible hacer prácticas- y además otro profesional en electrónica, incorporado en los últimos años y muy necesario desde que se modernizaran los sistemas de adquisición y control de procesos.

2. REFERENCIAS

1. Carriazo J.G., Saavedra M.J., Molina M.F. ¿Hacia dónde debe dirigirse la enseñanza de la Ciencia de Materiales? Educación Química, 2017. 28 (2) p. 107-115.

2. Tapia M.N., Aprendizaje y servicio solidario: algunos conceptos básicos. Programa Nacional Educación Solidaria. Buenos Aires. 2006. Disponible en http://www.ucv.ve/uploads/media/Aprendizaje_y_servicio_solidario_M_.Nieves_Tapia.pdf

3. Palacios C. y Zambrano E. Aprender y enseñar ciencias: una relación a tener en cuenta. En Proyecto Principal de Educación en América Latina y el Caribe. Boletín 31 UNESCO/OREALC. Santiago de Chile. 1993.

4. Bidabehere, C., Orofino, A., Enseñanza de Ingeniería Química en Planta piloto – Proceso y Control: Lo que no estaba en los libros. EUDEM, Mar del Plata, 2020.

5. García, J.R., Bidabehere, C.M., Sedran, U. Non-uniform size of catalyst particles. Impact on the effectiveness factor and the determination of kinetic parameters. Chemical Engineering Journal. 2020. 396 p. 124994.



CONTEMPLACIÓN Y ANÁLISIS PARA CONSTRUIR UN MODELO VISCOELÁSTICO

Claudio D. Arenas⁽¹⁾*

⁽¹⁾ Instituto Sabato (IT), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y Gerencia Materiales del Centro Atómico Constituyentes (CAC-CNEA), Av. Gral. Paz 1499, B1650, Gral. San Martín, Pcia. Bs.As., Argentina.

* arenas@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

La construcción de conocimiento para explicar fenómenos en general, y de la ciencia y tecnología de materiales en particular, puede agruparse en distintos estamentos según la escala de sus alcances en una "pirámide para la construcción de conocimiento", tal como se ilustra en la Fig. 1. En ella se indica qué categoría de conocimiento sustenta a las demás: desde los principios naturales (base de la pirámide) hasta lo que hoy se conoce como modelos (cúspide de la pirámide). La literatura revela que el elemento común durante el desarrollo del método científico ha sido la observación (en rigor: la contemplación), basada en el interés por el sistema involucrado; en ingeniería puede ser un sistema mecánico, eléctrico o químico, y lo mismo cabe para otras disciplinas donde se aborde un sistema biológico, sociológico, político, etc. Así, Lazan plantea que para el desafío de alcanzar la cima de la pirámide, esto es, para construir un modelo del sistema en estudio, se debe establecer la relación que se ilustra en el cuadro de la Fig. 2 [1]. Allí se aprecia la relación entre entrada y salida, causa y efecto, estímulo y reacción, excitación y comportamiento o fuerza y respuesta. Es deseable que esta relación, que depende de las propiedades del sistema, se pueda expresar mediante una ecuación constitutiva [1], que debe ser simple, idealizada o limitada al área de interés a modelar, de lo contrario, para la construcción de un principio, ley o teoría, la complejidad implicada requiere de mayor poder de síntesis. La Fig. 2, que esquematiza la relación entre la función fuerza F, el sistema S y la respuesta R, resume los tres tipos de problemas que involucran a las ecuaciones: dados dos ellos, averiguar el tercero [1]. De todos los tipos de modelos, el fenomenológico resulta de especial interés en Ingeniería de materiales ya que, la vinculación entre hipótesis y praxis, para construir tesis, es inevitable [1]. Un primer paso es la determinación de las propiedades unidad de los materiales y después de idealizarlos (o de formular ecuaciones constitutivas) se emprende un macro análisis. Posteriormente a la síntesis de Lazan [1], Ferry en 1980 [2] y Tschoegl, en 1989 [3] destacaron que la idealización necesaria en los modelos presenta fronteras, caracterizadas por el límite de validez para interpretar realidades más complejas. Por citar un ejemplo, los modelos viscoelásticos fraccionales [4], que suponen relaciones con derivadas fraccionarias de las funciones fuerza (tensión) y respuesta (deformación) reformulan el concepto del parámetro físico tiempo [5]-[11].

Se trata entonces de un delicado equilibrio entre la observación sistemática, un análisis minucioso y creativo y el conocimiento del lenguaje matemático; cada uno de estos aspectos reviste la misma importancia para desarrollar un modelo. En este sentido cabe preguntarse si las dificultades en la enseñanza y aprendizaje de las ingenierías podrían reducirse si se enfatizara la observación de los procesos físicos, su análisis, la propuesta de variables que puedan afectar esa



respuesta y el registro sistemático de todas y cada una de las experiencias, para luego sintetizar los resultados y organizar la relevancia de las variables. En las ramas de la ingeniería, el lenguaje por excelencia para presentar esa síntesis es la matemática y por eso es vital su enseñanza ya desde los primeros niveles educativos. Ahora bien, si sabemos qué queremos decir, siempre se puede aprender un nuevo idioma para expresarlo; en cambio, conocer al detalle una lengua no nos convierte en escritores.



Figura 1. Pirámide sobre categorías y vinculación del conocimiento.



Figura 2. Diagrama de abordaje para la construcción de un modelo científico [1].

2. REFERENCIAS

1. B. J. Lazan, Damping of materials and members in structural mechanics, vol. 317, Oxford, England: Oxford: Pergamon press, 1968. Cap. 1.

2. J. D. Ferry, Viscoelastic properties of polymers, John Wiley & Sons, 1980.

3. N. W. Tschoegl, The phenomenological of linear viscoelastic behavior, Springer-Verlag, 1989. Cap. 3 y Cap. 5.

4. H. Schiessel, R. Metzler, A. Blumen y T. F. Nonnenmacher, Generalized viscoelastic models: their fractional equations with solutions, Journal of physics A: Mathematical and General, vol. 28, no 23, p. 6567, 1995.

5. I. Podlubny, Geometric and physical interpretation of fractional integration and fractional differentiation, arXiv preprint math/0110241, 2001.

6. A. L. Ozores, Cálculo fraccionario y dinámica newtoniana, Pensamiento Matemático, vol. 4, no 1, pp. 77-105, 2014.

7. P. Baliarsingh, On a fractional difference operator, Alexandria Engineering Journal, vol. 55, no 2, pp. 1811-1816, 2016.

8. N. Heymans y I. Podlubny, Physical interpretation of initial conditions for fractional differential equations with Riemann-Liouville fractional derivatives, Rheologica Acta, vol. 45, no 5, pp. 765-771, 2006.

9. F. R. G. Cavazos, M. E. R. Melo, V. A. G. González, C. A. G. Salazar y A. G. Loera, Aplicación del cálculo fraccional a la reología de materiales poliméricos, Ingenierías, vol. 10, no 35, p. 43, 2007.

10. S. Hellinckx, N. Heymans y J.-C. Bauwens, Analytical and fractal descriptions of non-linear mechanical behaviour of polymers, Journal of non-crystalline solids, vol. 172, pp. 1058-1061, 1994.

11. P. P. Simon y H. J. Ploehn, Molecular-level modeling of the viscoelasticity of crosslinked polymers: Effect of time and temperature, Journal of Rheology, vol. 41, no 3, pp. 641-670, 1997.

IMPRIMIENDO UN MICROSCOPIO METALÚRGICO EN PANDEMIA

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Rodrigo Allende-Seco⁽¹⁾*, Víctor García⁽¹⁾, Angélica Siregar⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Ingeniería Metalúrgica (DIMET), Universidad de Santiago de Chile (USACH), Av. Víctor Jara 3735, Estación Central, 9170124 Santiago, Chile.

*Correo Electrónico (autor de contacto): rodrigo.allende@usach.cl

1. RESUMEN

En el estudio de la ciencia e ingeniería de los materiales es fundamental valorar la importancia de las relaciones entre microestructura, propiedades, desempeño y procesamiento de cualquier material. Para esto, el microscopio metalúrgico resulta una herramienta sumamente útil, pues permite conocer la morfología de las fases del sistema en estudio y permite así predecir su comportamiento en servicio y propiedades. Por otro lado, los microscopios ópticos de luz reflejada, utilizados en gran manera para la observación de muestras opacas, son una tecnología bastante antigua que no ha variado en gran manera durante las últimas décadas, y que, sin embargo, con el paso del tiempo, el costo de adquisición y mantención de éstos no ha disminuido en absoluto.

Actualmente existe un gran avance tecnológico en muchas áreas de la ciencia y en la tecnología, permitiendo con un bajo presupuesto, la creación de diversas herramientas que hasta hace un par de años sólo se podía acceder mediante distinguidos proveedores de tecnología. Hoy es posible realizar el prototipado de diversas herramientas con ayuda de la impresión 3D a una fracción de su costo comercial. Ejemplos de esto es el desarrollo de sensores, la implementación de redes privadas de seguridad o, como el caso que describe este trabajo, la impresión 3D de un microscopio metalográfico, todo esto, sin la necesidad de salir del hogar.

La aparición y accesibilidad a la manufactura aditiva, como así también la digitalización de imágenes y los avances tecnológicos en materia de fotografía y cámaras digitales, permite la realización y la enorme factibilidad de crear un microscopio metalográfico funcional en nuestras casas, y de esta manera, podrá el investigador, tener acceso a este equipo esencial para realizar análisis metalográficos que posibilitará avanzar en investigaciones en un contexto pandémico y/o facilitar la enseñanza de esta área por vías telemáticas. Existe el proyecto Open Flexure realizado en la Universidad de Cambridge, que ha combinado los avances tecnológicos ya mencionados, creando un microscopio biológico funcional, de código abierto que tiene por objetivo poner a disposición de cualquier persona, con una impresora 3D de polímeros, los modelos 3D y las herramientas necesarias de software para realizar un microscopio biológico de geometría invertida a un y bajo costo. Dentro de los microscopios que pone a disposición Open Flexure, existe también un modelo Delta de luz reflejada, con el cual es posible visualizar muestras opacas, con el cual se trabajó para el presente artículo (Figura 1).[1]

Desde el punto de vista académico, el presente proyecto podría facilitar la difusión de la metalografía como estrategia de vinculación con el medio, acercando tanto la metalografía como así también la alfabetización digital nuestros estudiantes y la creación de bases de datos para softwares de reconocimiento de imágenes para facilitar la caracterización de fases. Además,



permite al potencial usuario, desarrollar conocimientos en impresión 3D, programación e informática, adquirir competencias como capacidad de adaptación y toma de decisiones puesto que se expondrá a diferentes problemáticas que puedan aparecer durante la construcción de un microscopio; incrementar sus saberes respecto de óptica orientada a la microscopía, y por sobre todo, aprenderá sobre metalografía y caracterización de materiales por métodos ópticos.

Por qué no pensar también a la clásica micrografía como un activo digital, permitiendo de esta manera avanzar en la protección de los datos obtenidos en algún estudio, en la caracterización de materiales o incluso informes de análisis para la asistencia técnica. La automatización del funcionamiento de microscopios mediante la domótica requiere de indagar en la protección de estos datos para hacer a los sistemas para obtención de información microestructural competitivos y de alta seguridad.

En este trabajo los invitamos a revivir nuestra experiencia haciendo el proyecto de Delta Open Flexture compartiendo los hitos y a hacer comunidad y formar equipos de trabajo en torno a uno de los primeros equipos que aprendemos a ocupar en nuestra formación académica.



Figura 1. Microscopio Open Flexure modelo Delta. [1]

2. REFERENCIAS

1. Collins, J. T., Knapper, J., Stirling, J., Mduda, J., Mkindi, C., Mayagaya, V., Mwakajunga, G. A., Nyakyi, P. T., Sanga, V. L., Carbery, D., White, L., Dale, S., Jieh Lim, Z., Baumberg, J. J., Cicuta, P. McDermott, S., Vodenicharski, B., & Bowman, R. (2020). Robotic microscopy for everyone: the Openflexure microscope. Biomedical Optics Express, 11(5), 2247. https://doi.org/10.1364/boe.385729



Flavio Soldera ⁽¹⁾ *, Silvia Simison ⁽²⁾, M. Andrea Camerucci ⁽²⁾, Lisandro Escalada ⁽²⁾, Aldo R. Boccaccini ⁽⁴⁾

 ⁽¹⁾ European School of Materials (EUSMAT), Saarland University, Campus D3.3, 66125 Saarbrücken, Germany.
 ⁽²⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

⁽³⁾ Institute of Biomaterials, Department of Materials Science and Engineering, University of Erlangen-Nuremberg, Cauerstrasse 6, 91058 Erlangen, Germany

*Correo Electrónico (autor de contacto): f.soldera@matsci.uni-sb.de

1. RESUMEN

Realizar intercambios de estudio en el extranjero provee distintos beneficios a los estudiantes, como mejorar los conocimientos de idiomas, obtener sensibilidad intercultural, desarrollar la capacidad de adaptación, así como también conocer nuevas formas de aprendizaje. Además de promover el crecimiento personal de los estudiantes, les provee ventajas significativas en sus vidas profesionales en el mundo globalizado actual.

Por otra parte, las universidades se benefician de los estudiantes internacionales ya que ellos proporcionan un enriquecimiento cultural e incrementan la reputación de la institución. Además, los ex-alumnos extranjeros constituyen un gran potencial para establecer futuras cooperaciones.

Hay distintas formas en las cuales los estudiantes pueden realizar intercambios de estudios en el extranjero, las cuales conllevan distintos niveles de esfuerzo individual, generando también distintas probabilidades de éxito y de beneficios:

- Movilidad individual: los estudiantes viajan al exterior fuera de algún programa marco.

- Programa de intercambio: hay cooperaciones existentes entre las universidades, dando un marco de apoyo significativo al estudiante y reconociendo los créditos obtenidos en el exterior.

- Programa internacional de estudio: la cooperación entre las universidades no sólo significa un apoyo al estudiante en la organización de su estadía y el reconocimiento de los créditos, sino que también da lugar a la obtención de un título doble o un título conjunto de parte de las universidades participantes.

Evidentemente este último tipo de intercambio es el más beneficioso tanto para los estudiantes como para las universidades participantes, ya que el intercambio entre las instituciones permite un aprendizaje mutuo, que muchas veces se extiende a docentes y personal de investigación. Sin embargo, muchas veces trabas formales o simplemente diferencias sustanciales en los programas de estudio limitan las posibilidades de crear este tipo de programas. Un ejemplo son las diferencias entre las carreras de ingeniería de cinco años en Argentina comparadas con el sistema de Bachelor y Master (normalmente 3 años más dos años) en los países europeos.

Los autores de este trabajo han iniciado en el año 2014 un programa de intercambio de estudiantes en el área de las ciencias e ingenierías de los materiales financiado por el Centro Universitario Argentino-Alemán, llamado I.DEAR-Materials. Dicho programa es coordinado por la European School of Materials (EUSMAT) de la Universidad de Saarland, que a su vez coordina una serie de programas internacionales de estudio. Esto nos ha permitido obtener una vasta experiencia en el área de internacionalización de la educación universitaria.

En este trabajo se presentará el programa I.DEAR-Materials, mostrando los efectos que generó en las distintas universidades en cuanto a la adaptación de los programas y servicios a los



estudiantes. Se discutirá además qué estrategias se podría seguir para facilitar la creación de programas internacionales.

Finalmente, se discutirán las últimas tendencias que se están generando en el sector científicotecnológico y académico, como ser aspectos relacionados a la digitalización en la ciencia e ingeniería de materiales, así como los conceptos de economía circular.



Agustina Paltrinieri^(1,2), María Florencia Serra^(1,2), María S. Conconi^(1,3), Nicolás M. Rendtorff^(1,3)*

⁽¹⁾ CETMIC, Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CONICET La Plata - CIC PBA -UNLP), Camino Centenario y 506, C.C. 49, B1897 M. B. Gonnet, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Facultad de Artes, Universidad Nacional de La Plata, Diag. 78 N°680, B1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115 s/n, B1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

La artesanía popular en general y en particular la alfarería es de gran importancia histórica, cultural y económica. Casira es un pueblo que se encuentra en la Puna jujeña cerca de la frontera con Bolivia, en el departamento de Cienaguillas. La cerámica de Casira representa un importante exponente de la cerámica popular argentina [1,2]. Es más, Casira es el único pueblo alfarero argentino, con fabricación de diversos contenedores de uso doméstico, artístico y decorativo en sus más de 20 talleres familiares artesanales, que se comercializan en toda la quebrada de Humahuaca e incluso en otras provincias.

Si bien la técnica tradicional de cocción se realiza a cielo abierto con diversos guanos (llama y burro) en los últimos 5 años, debido a la mayor escala de producción, y escases de combustible la mayoría de los talleres de Casira se encuentran realizando el tratamiento térmico principal en hornos a leña, con cámara de combustión, de tiro ascendente con y sin bóveda de entre 2 y 6 m³ de cámara, construidos con bloques de adobe y con madera de descarte (cantoneras o tarimas) como principal combustible, complementado con el guano proveniente de la actividad agropecuaria de las familias.

En este trabajo reportamos una caracterización profunda de algunas propiedades tecnológicas y su relación con las condiciones de cocción de estos cerámicos.

Se estudiaron las materias primas (dos arcillas), por difracción de rayos X (DRX), análisis granulométrico y microscopia electrónica de barrido (MEB), asimismo se estudió el comportamiento térmico mediante análisis Termogravimétrico (TG), análisis térmico diferencial (ATD) y dilatometría.

Se evaluó la plasticidad de la pasta por el método de Casagrande, el secado mediante un ensayo tipo Bigot, la sinterabilidad por Dilatometría en ciclos de distintas temperaturas (entre 500 y 900 °C). Se evaluó el efecto del tratamiento térmico en la microestructura, las propiedades texturales y las fases desarrolladas.

Por último, se evaluó el coeficiente de expansión térmica de los cerámicos. La excelente performance termomecánica, con nulo coeficiente de expansión térmica en rangos de interés doméstico de los cerámicos es explicada en términos de su microestructura, consecuencia de las materias primas y de las condiciones de fabricación.

Algunas de las propiedades y características son reportadas por primera vez y se constituyen como un insumo la patrimonialización de esta expresión cultural y para establecer estrategias de trazabilidad de este importante tipo de producción alfarera y evaluar posibles mejoras tecnológicas en la producción cerámica actual.



Figura 1. Olla típica de Casira (10 litros), Patrones de difracción de las materias primas y Dilatometrías a distintos ciclos térmicos. (izquierda, centro y derecha respectivamente).

1. Pérez Pieroni, M. J. (2014). Prácticas productivas y tradiciones tecnológicas: la manufactura cerámica prehispánica tardía y colonial en la cuenca sur de Pozuelos y el área de Santa Catalina, puna de Jujuy, Argentina (tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata). https://doi.org/10.35537/10915/34968.2

2. Paltrinieria, A., Rendtorff, N., & De La Fuente, G. (2019). Casira: pueblo alfarero argentino. Procesos de producción, circulación y materialidad en el arte cerámico local contemporáneo. Investigación Joven, 6(Especial), 91-92. https://revistas.unlp.edu.ar/InvJov/article/view/6908


TECNOLOGÍA CERÁMICA DE ÉPOCAS PREHISPÁNICAS EN EL NOROESTE ARGENTINO. CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL Y MICROESTRUCTURAL DE LA ALFARERÍA DE ESTILO MOLINOS, CA. 1000 AP

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Pablo Martín Botta¹*, P. Mariela Desimone¹, José Manuel Porto López², Verónica Puente³, Marina Sprovieri⁴, María Lorena Cohen⁵, Silvana Urquiza⁵

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET, Av. Colón 10850 CP7600 Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾ Laboratorio de Arqueología Regional Bonaerense, Universidad Nacional de Mar del Plata, Av. Juan B. Justo 2550, CP7600 Mar del Plata, Argentina.

⁽³⁾ Instituto de Humanidades y Ciencias Sociales (INHUS), Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET, Laboratorio de Arqueología Regional Bonaerense (LARBO), Universidad Nacional de Mar del Plata, Av. Juan B. Justo 2550, CP7600 Mar del Plata, Argentina.

⁽⁴⁾ División Arqueología, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, Av. 122 y 60 s/n°, CP1900, La Plata, Argentina.

⁽⁵⁾ Instituto de Arqueología y Museo, Facultad de Ciencias Naturales e IML, Universidad Nacional de Tucumán. Instituto Superior de Estudios Sociales, Universidad Nacional de Tucumán, CONICET, San Martín 1545, Cp4000,, San Miguel de Tucumán, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): pbotta@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La cerámica de estilo Molinos es una variedad alfarera definida en el Valle Calchaquí medio, a partir de material recuperado en los sitios arqueológicos Molinos I y II, en la Provincia de Salta (Argentina) y fechada para un rango cronológico que abarca ca. 800-1200 AD. Esta alfarería está representada por piezas cuya variabilidad morfológica se clasifica en ollas, cántaros, cuencos y platos; y poseen motivos geométricos pintados en color negro sobre un fondo color crema desleído, que puede alternar a una pintura roja más espesa o el color natural de la pasta. Los diseños principalmente consisten en bandas verticales con líneas rectas, onduladas, triángulos solos o formando guardas [1]. Ejemplares de este estilo, también se han recuperado en la puna meridional argentina, específicamente en sitios emplazados en la quebrada del río Las Pitas, microrregión de Antofagasta de la Sierra, Provincia de Catamarca [2]. Este hallazgo es resultado de vínculos de interacción que mantuvieron las poblaciones que se asentaron en ambas regiones y que implicaron la circulación de personas, objetos, materias primas y conocimientos. El propósito de este trabajo es realizar una caracterización mineralógica, elemental y microestructural de muestras recuperadas en ambas regiones.

Las técnicas analíticas implementadas son difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman (ER), microscopia electrónica de barrido con análisis elemental (SEM-EDS) y análisis termogravimétrico (ATG).

Los análisis se realizaron sobre las pastas y pinturas de fragmentos cerámicos correspondientes a 14 recipientes recuperados en el valle Calchaquí medio -sitios Molinos I, Molinos II y una vasija de la Colección del Centro de Interpretación "Indalecio Gómez" de la localidad de Molinos-, y fragmentos de 10 piezas recuperados en Antofagasta de la Sierra, en los sitios Punta de la Peña 3-C, Punta de la Peña 4 y Punta de la Peña 9-III.



Figura 1. Patrones de DRX e imágenes de SEM (Barra: 20 mm) de muestras procedentes de Antofagasta de la Sierra (pasta y pintura negra). Bi: Biotita, Q: cuarzo, R: rutilo, Al: albita, G: grafito, T: titanomagnetita

A nivel macroscópico, la mayoría de las pastas de ambas regiones son similares entre sí. Se observa que se trata de pastas finas, de fractura resistente a muy resistente, de matrices compactas, con baja frecuencia relativa de poros y antiplásticos. La caracterización mineralógica realizada por DRX y ER, permitió detectar la presencia de arcillas del grupo de las micas, cuarzo, feldespatos, hematita, rutilo y trazas de cristobalita (Fig. 1). Además, por ER se identificaron anatasa y titanomagnetita, particularmente ilmenita, para el caso de las muestras del Antofagasta de la Sierra. La caracterización mineralógica de las pinturas se realizó sobre las superficies de los fragmentos cerámicos, priorizando su conservación. Para el caso de la pintura negra, los cromóforos identificados por DRX corresponden a titanomagnetita y posiblemente grafito (Fig. 1). En tanto, por ER también se reconoció la presencia de óxidos de manganeso. En el color crema se detectó anatasa; sin embargo, dado que este mineral también está presente en la pasta, no es posible determinar si es el cromóforo responsable de esa tonalidad. Por último, en la pintura roja, identificada solo en algunas muestras del Valle Calchaquí, se detectó hematita como mineral preponderante.

La investigación propuesta contribuye al estudio de las prácticas de interacción entre Antofagasta de la Sierra y el Valle Calchaquí medio, para inicios del segundo milenio de esta era y, al conocimiento de la tecnología de manufactura cerámica utilizada en tiempos prehispánicos en el noroeste argentino.

2. REFERENCIAS

1. Baldini, L. La transición entre el Formativo Medio y los Desarrollos Regionales en el área valliserrana del NOA. Boletín del Museo Regional de Atacama, 1992. 4: p.26-35.

2. Puente, V., Plá, R. y Invernizzi, R. La cerámica local de la quebrada del río Las Pitas (Catamarca). Aportes a la circulación de personas, saberes y objetos en Antofagasta de la Sierra durante el Tardío prehispánico. Relaciones, 2017. 42(1): p. 35-61.2017.

ANÁLISIS DE FALLA DE TUBERÍA DE GAS NATURAL

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Victor E. Fierro^{(1)*}, Andrea F. Ansaldi⁽¹⁾, Nelson Álvarez Villar⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF), Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico: vfierro@citedef.gob.ar

1. RESUMEN

La falla de una tubería de transporte de gas natural puede acarrear daños materiales y personales incluyendo la muerte. En este trabajo se analizan las causas de una falla en una tubería de esas características que atraviesa una zona densamente poblada, es de acero de 24 pulgadas de diámetro, 6mm de espesor y soldadura helicoidal, presentó una fisura pasante de 562mm de longitud aproximadamente. La falla produjo el escape de gas natural, sin ignición. El tramo de tubería fallada bajo análisis, al momento de la recepción, ya había sido intervenido impidiendo realizar algunas de las pruebas esperadas. La inspección ocular reveló que la fisura se produjo en el material base y se encontró una abolladura (dent) en la zona fisurada con una profundidad máxima de 20mm. El análisis fractográfico, con lupa estereoscópica, de la superficie de fractura mostró una fractura frágil con origen en un defecto externo planar de 1,45mm de profundidad y 35,9mm de longitud, que presentaba óxidos de coloración negra. La inspección por tintas penetrantes no reveló otras fisuras. Para el estudio de propiedades del material base de la tubería se dispuso además de una muestra de la misma extraída a 100m de distancia del sitio del incidente, llamada en adelante cupón. Ambas muestras se caracterizaron microestructuralmente y mecánicamente. Se determinó la composición química por método espectrométrico, correspondiendo ambas muestras a un acero de bajo carbono, calificado como grado menor a X52 según la norma API 5L. La metalografía en ambos casos mostró una microestructura de ferrita equiaxial con perlita y un tamaño de grano 8-9 según ASTM E112. La dureza medida mediante un equipo BSC es equivalente a 20HRC según ASTM E18. Se estudió también, por técnica metalográfica, un corte transversal a la fisura sin hallar microfisuras adicionales, en la zona del origen. Los ensavos de tracción, realizados en una máquina MTS 810, arrojaron valores de tensión de fluencia de alrededor de 300MPa en ambas muestras y tensión de rotura 357MPa (cupón) y 405Mpa. La muestra fallada corresponde aproximadamente a un API 5L grado B mientras que el cupón se halla en un grado A según su tensión de rotura. Los resultados de los ensayos de impacto Charpy con probetas estándar según ASTM E23, presentaron un corrimiento de la temperatura de transición de aproximadamente 15oC hacia temperaturas mayores en la muestra fallada, alcanzando el upper shelf a 13,6°C, mientras que en el cupón esta se alcanza a -2°C. Se estableció que la falla fue provocada por la concurrencia de tres fenómenos no deseados: una abolladura (dent [1,2]), un defecto planar por corrosión ubicado en la abolladura y con alta chance de haber sido producido por SCC de pH neutro [3,4], y deficiencias en el material base que presenta baja energía de impacto Charpy. El análisis de la abolladura (dent) por si sola corresponde a una relación profundidad/diámetro del tubo que no debería fallar, ni siquiera repararse; pero la presencia del defecto planar complica la cuestión. Un análisis usando modelos empíricos, donde se trata a ese defecto como una rayadura (gouge), es decir un caso más benigno, dió para la combinación (dent-gouge) alta probabilidad de falla. Por otra parte se verificaron algunas de las condiciones necesarias para la ocurrencia de SCC (stress corrosión cracking) de pH neutro: terreno adecuado, tipo de recubrimiento del tubo adecuado, fisura transgranular,



circunferencial).Otras no pudieron ser verificadas ni descartadas: presencia de bicarbonatos, colonia de fisuras. Esto hace probable al mecanismo de SCC de pH neutro como generador del defecto planar, siendo imprescindible la presencia de la abolladura para su desarrollo. Finalmente tanto la iniciación como la propagación de la fisura no pueden ser explicados solo por la combinación abolladura-defecto planar. El análisis con los modelos de Batelle, tanto para iniciación como para propagación harían imposible el evento, salvo que el material fuera frágil [5,6]. Este es el caso en la falla, la caída en la tenacidad evidenciada por los ensayos de impacto Charpy es la responsable de permitir la propagación e incluso la iniciación de la fractura, de modo que en su ausencia no se hubiera producido la falla aún en presencia de los otros dos defectos. Como la tubería es antigua (60 años) y hay estudios que reportan una caída en las propiedades mecánicas, particularmente la energía de impacto Charpy, en tuberías de más de 40 años en operación [7,8]; se recomendó implementar como medio de control, la determinación de la curva de transición dúctil-frágil mediante la extracción de cupones.



Figura 1. Energía absorbida al impacto Charpy vs. Temperatura. Muestras: 1) cupón, 2) material base fallado.

2. REFERENCIAS

1. "Dent Study Final Report", Department of Transportation Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration Office of Pipeline Safety, Integrity Management Program, Under Delivery Order DTRS56-02-D-70036 (Technical Task Order 10) submitted by Michael Baker Jr., Inc. Noviembre 2004

2. "Mechanical Damage Final Report", U.S. Department of Transportation Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration Office of Pipeline Safety, Integrity Management Program, Under Delivery Order DTRS56-02-D-70036 (Technical Task Order 16) submitted by Michael Baker Jr., Inc. Abril 2009

3. "Stress Corrosion Cracking Study Final Report", Department of Transportation Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration Office of Pipeline Safety, Integrity Management Program, Under Delivery Order DTRS56-02-D-70036 (Technical Task Order 8) submitted by Michael Baker Jr., Inc. Enero 2005.

4. "The CEPA report on Circunferencial Stress Corrosion Cracking"; Sutherby R.L.; International Pipeline Conference, volume 1IPC 1998-2057; ASME 1998.

5. Clark E.B., Leis B.N., y Eiber R.J, "Integrity Characteristics of Vintage Pipelines"; para INGAA por Battelle 505 King Avenue Columbus Ohio, octubre 2004.

6. Rosenfeld M., Fasset R, "Study of pipelines that ruptured while operating at hoop stress below30% SMYS"; Pipeline Pigging and Integrity Management Conference; Houston; USA; 13-14 febrero 2013.

7. H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O.T. Tsyrulnyk, K. Nikiforov, M.E. Genarro, G. Gabetta , "Environmentally assisted "inbulk"steel degradation of long termservice gas trunkline"; Engineering Failure Analysis 17 (2010) 624–632

8. Zvirkoa O., Nykyforchyna H., Tsyrulnyk O.,"Evaluation of impact toughness of gas pipeline steels under operation usingelectrochemical method". Procedia Structural Integrity 22 (2019) 299–304



ESTIMACIÓN DEL UMBRAL MICROESTRUCTURAL EN ALEACIONES DE TITANIO

V. E. Abigail Araujo^{(1)*}, Mirco D. Chapetti⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico: aaraujo@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La resistencia a la fatiga de un material consiste en su capacidad de evitar la propagación de fisuras. Según el modelo de Miller puede ser caracterizada por un umbral microestructural y un umbral mecánico [1]. El umbral microestructural está directamente relacionado con el límite de fatiga y con el tamaño de la barrera microestructural (por ejemplo, un borde de grano) más fuerte capaz de arrestar microfísuras [1,2]. Las posibilidades de estimar la vida a fatiga por medio de estas variables las hacen de gran relevancia en el diseño de componentes solicitados mecánicamente. Según el modelo propuesto por Chapetti [2] el umbral microestructural puede considerarse un parámetro intrínseco solo dependiente del material y de la relación de carga. En aceros de baja y media resistencia para R = -1 se ha logrado cuantificar este umbral a partir de la dureza y el tamaño de grano [3]. En los últimos años han hecho grandes esfuerzos para predecir la vida a fatiga de piezas metálicas fabricadas por manufactura aditiva de forma confiable y simplificada [4]. Las aleaciones de base titanio son las más estudiadas en este sentido por su aplicación en la industria aeroespacial, automovilística, biomédica, etc. La presencia de defectos y tensiones residuales genera gran dispersión en los resultados experimentales en ensayos mecánicos y desafía los modelos predictivos más confiables [4]. La posibilidad de estimar la resistencia intrínseca a la fatiga con la dureza de estos materiales podría ofrecer un camino de resolución a esta problemática. Para ello es necesario primero validar una estimación conservativa con aleaciones fabricadas por métodos convencionales.



Figura 1. ΔKdR experimental vs. ΔKdR estimada con el método propuesto.



A partir de una expresión similar a la propuesta por [3] y con datos de bibliografía [5-8] se estimó Δ KdR (R= -1) de aleaciones de Ti en función de la dureza Vickers Hv y el tamaño promedio de grano d. En la Figura 1 se puede observar la correlación entre los valores de Δ KdR calculados con datos experimentales [2] y los resultados de la estimación. En la Tabla 1 se encuentran los datos de los materiales estudiados, las ecuaciones utilizadas y las referencias correspondientes. Los resultados obtenidos muestran buena correlación entre la ecuación propuesta y los datos experimentales. Por lo tanto, es posible estimar la resistencia intrínseca a la fatiga en piezas de aleaciones de titanio producidas en forma convencional utilizando la dureza y el tamaño de grano para una relación de carga R = -1. Esta conclusión alienta la posibilidad de encontrar relaciones para otras configuraciones de carga. Con esta herramienta el siguiente paso será validar el método propuesto en el caso de producción aditiva para poder evitar los problemas de dispersión en la obtención de la resistencia intrínseca a la fatiga observados en los resultados experimentales.

Material	d	$\Delta \sigma_{c}$	Hv	$\Delta K_{dR}(\exp)$	$\Delta K_{dR}(est)$	
				$Y \Delta \sigma_e \sqrt{\pi d}$	$2, 3Hv\sqrt{\pi d}$	Referencia
	μm	MPa	kg/mm^2	$MPa\sqrt{m}$	$MPa\sqrt{m}$	
CM	9	1250	347	4,32	4,24	Kakiuchi (2019)
	10	900	288	3,28	3,71	Matsunaga (2002)
Bimodal	20	950	330	4,89	6,02	Nalla Ritchie (2003)
A	5	1140	326	2,94	2,97	Takeuchi (2007)
В	11	1120	329	4,28	4,45	"
С	5	1060	319	2,73	2,91	"
D	25	1400	363	8,06	7,40	"
E	25	1350	356	7,78	7,26	"
F	18	1250	347	6,11	6,00	"

Tabla 1	. Datos	bibliográficos	utilizados en	la Figura 1
---------	---------	----------------	---------------	-------------

2. REFERENCIAS

1. Miller KJ, The Two Thresholds of Fatigue Behaviour. Fatigue Fract Eng Mater Struct, 1993. 16: p.931-939.

2. Chapetti MD, Fatigue propagation threshold of short cracks under constant amplitude loading. Int J Fatigue, 2003. 25: p.

3. Chapetti MD, Hardness as a tool for the estimation of the microstructural threshold. Procedia Struct Integr, 2017. 7: p. 229

4. S. Beretta, and S. Romano. A comparison of fatigue strength sensitivity to defects for materials manufactured by AM or raditional processes. Int J Fatigue, 2017. 94: p.178-191.

5. Kakiuchi, T., Kawaguchi, R., Nakajima, M., Hojo, M., Fujimoto, K.. Prediction of fatigue limit in additively manufactured Ti-6Al-4V alloy at elevated temperature. International Journal of Fatigue, 2019. 126:p. 55–61.

6. Matsunaga, H., Murakami, Y. Effect of FOD on Fatigue Strength of Ti-6Al-4V Alloy. Journal of the Society of Materials Science Japan, 2002. 51(11): p. 1259–66.

7. Nalla, R.K., Boyce, B.L., Campbell, J.P., Peters, J.O., Ritchie, R.O..Influence of Microstructure on High-Cycle Fatigue of Ti-6Al-4V : Bimodal vs. Lamellar Structures. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002; 33: p. 899.

8. Takeuchi, E., Furuya, Y., Nagashima, N., Matsuoka, S., Effect of Stress Ratio on Fatigue Properties for Ti-6Al-4V Alloy. Tetsu-to-Hagané, 2007. 93(4): p. 309.

DISEÑO TOLERANTE AL DAÑO: CATEGORIZACIÓN DE DEFECTOS

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

V. E. Abigail Araujo^{(1)*}, Mirco D. Chapetti⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico: aaraujo@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los componentes metálicos que cumplen funciones mecánicas poseen una integridad condicionada por diversos mecanismos de daño entre los cuales la fatiga aparece como la principal causa de falla. En la fabricación, la instalación y el uso de estos componentes aparecen defectos que actúan de iniciadores de fisuras [1]. El diseño tolerante a los defectos parte de esa premisa y se propone predecir la propagación de las fisuras, que en la mayoría de los casos corresponde al menos al 80% de la vida a fatiga [1,2]. La mayoría de esa vida corresponde a la propagación de fisuras cortas que no son detectadas por ensayos no destructivos convencionales. Por lo tanto, se han desarrollado modelos predictivos basados en el concepto de curva de resistencia [2]. Según este tipo de modelos, la fuerza impulsora que determina la velocidad de propagación resulta de la diferencia entre la fuerza impulsora total aplicada, definida por la configuración geométrica y de carga, y la resistencia a la propagación que depende del material. En el rango de fisuras cortas, ambos parámetros dependen de la longitud de la misma [2]. La fuerza total aplicada es influenciada por la carga aplicada y la caracterización de los defectos presentes: el tamaño, la posición y la morfología de los mismos resultan relevantes. El método raíz de área de Murakami [1,3] aparece como el más ampliamente utilizado en la bibliografía específica como herramienta para determinar el factor de intensidad de tensiones máximo aplicado. Consiste en calcular la raíz cuadrada del área provectada del defecto perpendicular a la dirección de carga. El método fue corroborado experimentalmente con éxito para defectos cuya profundidad no se aleje significativamente de la longitud en su proyección [3]. Sin embargo, para defectos largos y poco profundos o muy profundos y angostos requiere de una adaptación de las ecuaciones. Las limitaciones del método se hacen evidentes cuando se trata de rayaduras, pits profundos de corrosión y algunos casos de falta de fusión en materiales metálicos producidos por manufactura aditiva. Este trabajo busca demostrar los riesgos de aplicar el método raíz de área sin considerar sus limitantes y proponer una forma simplificada de definir el tamaño de defectos utilizando parámetros representativos de simple determinación y que arrojen resultados conservativos. En la Figura 1 se presentan cuatro ejemplos esquemáticos de defectos basados en casos comunes que se pueden encontrar en la bibliografía. La dimensión "a" se refiere a la profundidad del defecto y "c" al ancho del mismo. En cada caso se calculó el factor de intensidad de tensiones máximo normalizado con la tensión aplicada por dos metodologías: el método raíz de área de Murakami y una propuesta propia. Esta se basa en última consiste en una cuantificación de los defectos superficiales ya sea como fisuras semicirculares (casos a), b), c)) o fisuras circunferenciales de longitud infinita (caso d)). La caracterización presentada es desde su origen conservativa ya que considera el hecho de que la fisura se inicia rápidamente a partir de estos defectos. Adicionalmente, en algunos casos tiende a propagarse con la forma propuesta por efecto del umbral de propagación. En la Figura 1 se incluyen las ecuaciones utilizadas para obtener los resultados que aparecen en la Tabla 1. Para el defecto de profundidad similar a su ancho los dos métodos arrojan resultados similares. Sin embargo, en los casos con un defecto



inclinado y con un defecto mucho más profundo que ancho, considerarlos semicirculares, es más conservativo que las ecuaciones de Murakami. Es notorio que, para un defecto poco profundo y extenso, la adaptación del método raíz de área sea casi idéntica a utilizar el factor de forma para un defecto circunferencial de longitud infinita.



Figura 1. Categorización de defectos según el criterio de Murakami (rayado azul) y una propuesta (línea verde). Se incluyen las ecuaciones utilizadas para calcular los valores de la Tabla 1.a) Defecto de profundidad y ancho similares b) Defecto inclinado c) Defecto profundo y angosto d) Defecto largo y superficial.

Defecto	а	√area	$K_{\rm {\scriptscriptstyle I}Murakami}/\sigma$	$K_{\rm IPropuesto}/\sigma$	$K_{I \text{Murakami}}/K_{I \text{Propuesto}}$
а	200	197,4	16,2	16,3	0,99
b	200	139,6	13,6	16,3	0,84
с	200	63,2	9,2	16,3	0,56
d	20	63,2	9,2	8,9	1,03

 Tabla 1. Cálculo de Factores de Intensidad de Tensiones normalizados por la tensión aplicada con el método de Murakami y el propuesto.

Los resultados ponen en evidencia que cuando los defectos se alejan en relación de dimensiones de aquellos considerados en el desarrollo del modelo de Murakami, es decir, que aparecen inclinados o son mucho más profundos que anchos, la estimación del factor de intensidad de tensiones máximo deja de ser conservativa. En ese contexto, resulta conveniente utilizar una cuantificación de los defectos como la propuesta con parámetros que son sencillos de determinar. De esa forma se puede obtener la fuerza impulsora para la propagación de fisuras en una variedad más amplia de casos siempre utilizando un criterio conservativo.

2. REFERENCIAS

1. Murakami Y., Metal Fatigue: Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions. 2nd Edition. Academic Press; 2019.

2. Chapetti M. D., Fatigue propagation threshold of short cracks under constant amplitude loading. Int J Fatigue 2003. 25: p.1319-1326.

3. Y. Murakami, and S. Nemat-Nasser, Growth and stability of interacting surface flaws of arbitrary shape, Eng. Fract. Mech.17(1983)193-210.



CHOQUE TÉRMICO DE MATERIALES CERÁMICOS BASADOS EN TITANATO DE ALUMINIO (AL₂TIO₅)

María A. Violini⁽¹⁾⁽²⁾, Nicolás M. Rendtorff^{(1)(2)*}

⁽¹⁾Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), CONICET, CIC-PBA, UNLP, La Plata, Buenos Aires, Argentina.
⁽²⁾Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

El titanato de aluminio (Al₂TiO₅, "AT") es un material refractario con muy alta resistencia al choque térmico, alta refractariedad y buena resistencia a la corrosión. Además, presenta muy baja conductividad térmica y alto punto de fusión (1860°C aproximadamente). Sin embargo, como desventajas, el Al₂TiO₅ presenta una baja resistencia mecánica y se descompone en alúmina (Al₂O₃) y titania (TiO₂) entre aproximadamente 750 y 1280 °C. Estas desventajas limitan las aplicaciones del Al₂TiO₅ puro, motivo por el cual se suele estabilizar con aditivos que también pueden contribuir a mejorar sus propiedades mecánicas, o se recurre a desarrollar compostios con fases adicionales. [1,2,3] En estudios previos, hemos desarrollado y caracterizado una familia de materiales a base de Al₂TiO₅, por reacción sinterización de polvos de Al₂O₂ y TiO₂, utilizando polvos finos de zircón (ZrSiO₄, "Z") como aditivo en la mezcla inicial. Los materiales obtenidos presentaron muy baja dilatación térmica y comportamientos mecánicos a temperatura ambiente y alta temperatura que sugieren que serían capaces de soportar tensiones térmicas [4,5]. Por lo tanto, estos materiales pueden considerarse posibles candidatos para aplicaciones en condiciones termomecánicas severas y resulta indispensable el estudio de su comportamiento frente al choque térmico, que es el objetivo del presente trabajo. Los materiales se prepararon por reacción sinterización de polvos de Al₂O₃ y TiO₂ en cantidades equimolares, con agregados de diferentes porcentajes en peso de ZrSiO₄: 5, 15 y 30 %. Los polvos de partida se mezclaron en molino planetario y luego se conformaron piezas prismáticas y cilíndricas por prensado uniaxial. Las mismas se sinterizaron a 1500 °C durante 2 horas en horno eléctrico. El comportamiento frente al choque térmico se evaluó mediante un ensayo tipo quenching en agua, seguido de diferentes caracterizaciones. En cada ciclo de choque térmico las muestras se calentaron en un horno eléctrico a una velocidad de 10 °C/min hasta llegar a 950 °C. Luego de 30 minutos de permanencia a dicha temperatura, se retiraron del horno y se colocaron inmediatamente en un baño de agua a temperatura ambiente (20 °C), con suficiente cantidad de agua como para poder considerar despreciable su variación de temperatura al introducir las muestras calientes. Luego de 15 minutos se retiraron del baño de agua y se secaron en estufa a 110 °C. Este ciclo se repitió 10 veces para analizar la fatiga térmica generada por la repetición del ciclo. A fin de analizar la evolución del daño estructural generado por el choque térmico, al finalizar cada ciclo se midió el módulo de elasticidad dinámico (Ed) mediante le técnica de excitación por impulso. Los resultados de dichos ensayos se muestran en la Imagen 1. Se tomaron imágenes SEM de las muestras luego de 1 y 10 ciclos de choque térmico y se evaluó la resistencia máxima a la compresión diametral luego de 5 y 10 ciclos. Además, se realizaron ensayos de porosimetría por intrusión de mercurio luego de los ciclos número 1, 6 y 10.



Figura 1. Evolución del módulo de elasticidad dinámico (Ed) en función del avance de los ciclos de choque térmico para los tres materiales de estudio.

Los resultados obtenidos se explicaron en términos de las fases cristalinas, las microestructuras desarrolladas y las propiedades mecánicas [4]. Las diferencias observadas entre los tres materiales estudiados se pudieron interpretar, principalmente, en función de la cantidad de microgrietas, que se encuentra determinada, a su vez, por la cantidad de fase AT presente en cada uno de los materiales. Dado que la cantidad de fase AT en este estudio varía, exclusivamente, con la cantidad de zircón adicionada, se podría concluir que, para esta familia de materiales, la variable operativa "porcentaje en peso de ZrSiO₄ inicial" constituye una variable de diseño que permite modular las propiedades finales de los materiales. Los resultados obtenidos muestran que los materiales de estudio presentan una muy buena resistencia al choque térmico, sin observarse diferencia en el deterioro relativo en el rango de composiciones estudiado, reforzando las evidencias previas de que son buenos candidatos para aplicaciones que requieran solicitaciones termomecánicas severas repetidas en el tiempo. Con esto se pudieron establecer criterios para la definición de estrategias de diseño de este tipo de materiales.

2. REFERENCIAS

1. Buscaglia V, Nanni P, Battilana G, Aliprandi G, Carry C. Reaction sintering of aluminium titanate: I—effect of MgO addition. J Eur Ceram Soc. 1994. https://doi.org/10.1016/0955-2219(94)90018-3.

4. Violini MA, Hernández MF, Gauna M, Suarez G, Conconi MS, Rendtorff NM. Low (and negative) thermal expansion Al2TiO5 materials and Al2TiO5 - 3Al2O3.2SiO2 - ZrTiO4 composite materials. Processing, initial zircon proportion effect, and properties. Ceram Int. 2018;44:21470–7. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.208.

5. Violini MA, Hernández MF, Gass SE, Tomba Martínez AG, Rendtorff NM. High temperature mechanical behavior of low stiffness Al2TiO5 and Al2TiO5–3Al2O3.2SiO2–ZrTiO4 composite materials. Int J Appl Ceram Technol. 2021;1-9. https://doi.org/10.1111/ijac.13919

^{2.} I.J. Kim, Formation, Decomposition and Thermal Stability of Al2TiO5 Ceramics, J. Ceram. Sci. Tech. (2012). https://doi.org/10.4416/JCST2011-00049.

^{3.} R. Papitha, M.B. Suresh, D. Das, and R. Johnson, Mineral-Oxide-Doped Aluminum Titanate Ceramics with Improved Thermomechanical Properties, J. Ceram., 2013. https://doi.org/10.1155/2013/214974



MODELO PREDICTIVO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TENACIDAD A LA FRACTURA Y LA RESISTENCIA RESIDUAL EN MATERIALES COMPUESTOS FIBRA-METAL

Maximiliano Paiva ⁽¹⁾, Juan Carlos Ríos ^{(1),} Eduardo Asta ^{(1)*}, Juan Balderrama ⁽¹⁾, Francisco Cambiasso ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Haedo, Haedo, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): asta.eduardo@gmail.com

1. RESUMEN

Los materiales compuestos híbridos, laminados fibra-metal, FML (Fiber Metal Laminates) [1,2], consisten en láminas delgadas de aluminio colaminadas en forma alternada con capas de fibra unidireccionales embebidas en una matriz de resina epoxi. En caso de utilizar fibra de carbono, el compuesto se denomina CARALL (CArbon Reinforced ALuminum Laminates). Estos materiales compuestos tienen como característica que en ellos la propagación de fisuras tiene lugar mediante el mecanismo de puenteo de fibra (Fiber-Bridging) [3]. Cuando el extremo de una fisura se propaga en forma perpendicular a la fibra, tal propagación se realiza preferentemente a través de las láminas de aluminio y está acompañada por una delaminación controlada, entre las láminas metálicas y la matriz polimérica. En este trabajo se presenta un modelo elástico no lineal de cálculo por elementos finitos (FEM) que desarrolla una predicción del comportamiento de tenacidad a la fractura. Para la simulación de la propagación de la fisura en la probeta de FML se aplicó un modelo 2D con elementos cohesivos [4]. Se utilizaron dos tipos diferentes de formulación de elementos cohesivos, para simular el mecanismo de falla que presentan los materiales compuestos híbridos, en presencia de la propagación de la fisura. Los resultados obtenidos con los modelos FEM que predicen el avance de la fisura, en términos del gráfico carga-desplazamiento, han sido comparados con los resultados de ensayos de mecánica de la fractura elasto-plástica, aplicando el criterio de la integral J de acuerdo con la norma ASTM E-1820. En los ensayos como en el modelo FEM se utilizaron probetas C(T) de material compuesto CARALL, fabricadas a partir de aluminio 1050 y fibras de carbono NCT-301 unidireccionales impregnadas en resina epoxi. Se utiliza un arreglo 4/3 (A1-0-A1- 90-A1-0-A1), siendo 0 y 90 la orientación de la fibra de carbono respecto a la dirección de laminación de la aleación de aluminio. Por su parte, a partir de los resultados de J, en términos del parámetro de tenacidad a la inestabilidad (Jc), tanto del modelo predictivo de simulación FEM como del ensayo J, se calcula la resistencia residual en placa plana con geometría de fisura superficial y totalmente pasante En el gráfico de la Figura 1 se observan las curvas carga-desplazamiento para elementos cohesivos con una formulación exponencial, donde se variaron los parámetros de tensión máxima y el desplazamiento relativo (δ) definidos para la formulación del elemento cohesivo exponencial. En tanto que la Figura 2 se observa el comportamiento que mejor aproxima a la curva cargadesplazamiento experimental, utilizando el modelo de elemento cohesivo exponencial en la proximidad del borde de la fisura, caracterizado por un primer tramo conservador con valores de carga por debajo de los experimentales, pero al incrementar el desplazamiento los valores de carga del modelo numérico aproximan a los obtenidos por ensayo.



*Figura 1.*Curvas carga- desplazamiento, variando los parámetros del elemento cohesivo, CARALL 4/3 Al1050



Figura 2.Curva carga- desplazamiento con mayor aproximación al ensayo experimental, CARALL 4/3 Al1050

2. REFERENCIAS

1. L. B. Vogelesang, Development of a new hybrid material (ARALL) for aircraft structure, Delft University of Technology, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1983. 22: p. 492-496.

2. M. H- Palkowski, G. Lange, Creation of tailored high-strength hybrid sandwich structures, Advanced Materials Research, 2007. 22: p. 27-36.

3. C. T. Lin, P. W. Kao, Effect of fiber bridging on the fatigue crack propagation in carbon fiber-reinforced aluminum laminates, Materials Science & Engineering A,1995. 190: p. 65-72

4. F. Javidrad, M. Mashayekhy, A Cohesive Zone Model for Crack Growth Simulation in AISI 304 Steel, Journal of Solid Mechanics, 2014. 6 (4): p. 378-388.

FATIGUE RESISTANCE OF PARABOLIC SPRINGS

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Mirco D. Chapetti^{(1)*}, Sebastián Jaureguizahar⁽¹⁾, Bojan Sencic⁽²⁾, Nenad Gubeljak⁽³⁾

⁽¹⁾Materials Science and Technology Research Institute (INTEMA), CONICET-UNMdP, Mar del Plata, Argentina ⁽²⁾ Štore Steel d.o.o., Steelwork company, Slovenia ⁽³⁾University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Slovenia

*Correo Electrónico: mchapetti@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Spring leaves usually fail by fatigue failure nucleated from internal inclusions. The initiation location depends on different parameters associated with the fatigue mechanism that gives rice to a crack, and then it is related with the weakest configuration of the material resistance. High surface compressive residual stress amplitude is usually introduced by shot-peening in order to prevent fatigue crack propagation from the surface of bending loaded spring leaf. This moves the fatigue crack nucleation process to the inner part of the leaf where the effective driving force is higher. The objective of this work is to analyze the resistance of parabolic springs produced with 51CrV4 steel. The analysis is carried out by using a fracture mechanic approach [see details of its application in [1] and [2]). Surface and internal initiation processes, that compete with each other, are compared. The mechanical and fatigue properties of the 51CrV4 steel are reported in another work [3]. The steel parameters used here are: $DK_{thR} = 9,2$ and 5,06 MPa m^{1/2} for R = -1 and 0,1, respectively (fatigue threshold for long cracks), Ds eR = 1440 for R = -1 (fatigue limit of the steel matrix), and d = 0.005 mm (grain size). Inclusions are usually MnS, Al-silicates and TiN. The sizes of inclusions vary between 0,05 to 0,5 mm. Spring leaf in its final condition was used for residual stress measurement by X-ray diffraction method. The measured compressive residual stress on the surface was -493 ± 20 MPa in longitudinal direction. The maximum compressive residual stress value was obtained at 0.25 mm in depth and was about 1100-1200 Mpa. Six track spring leaves were tested by three points bending by the producer. Applied stress range was 1200 Mpa at a stress ratio R = 0,1 (frequency of 1 Hz). Table 1 shows the number of fatigue cycles to failure, the defect size that led to the failure and the depth at which the failure nucleated (defect position).

Leaf Number	Number of cycles to failure	Defect size, a _i [mm]	Depth, D [mm]
I	17.052	0.089	4,07
2	71958	0,207	6,03
3	20.856	0,097	4,42
4	10.506	0,140	3,21
5	17.652	0,184	3,99
6	42.536	0,091	5,51

Table 2. Experimental data for spring tests

Figura. 1. (a) hows the fracture surface of leaf number 6. Defect, location and the size of the subcritical propagation zone of a circumferential crack can be observed.



Figura. 1. (a) Fracture surface of spring #6. (b) K_{max} , K_{res} , K_T and K_{max} , the values vs. crack length

The fractures were generated from internal defects at depths greater than 3 mm, where residual stresses located close to the surface clearly did not influence. Fig. 2(b) shows the estimated propagation threshold as a function of the parameter $K_{max,th}$, the applied K_{max} for a maximum stress of 1330 MPa, the K_{res} due to the residual stresses, and the total applied K_{T} resulting from the sum of K_{max} and K_{res} . It can be seen that the estimated total K_{T} is a little higher but of the order than $K_{max,th}$ for crack lengths up to 0,3 mm. This implies that surface defect sizes smaller than this value could not easily propagate to generate the component failure. Instead, propagation from internal defects will be more likely. Fig. 2 shows the estimated Ds vs N curves for combinations of three internal defect size (0,1, 0,2 and 0,3 mm) and depth ranges (3-4,5 mm, black lines, and 5,5-6 mm, red dashed lines), six in total.



Figura. 9. Estimated Ds vs N curves for fracture from internal crack initiation.

The results obtained are conservative, they explain the influence of the defect size, the location of the crack nucleation from the defect, and the fatigue limits associated with the different combinations of: defect size, location, applied stress distribution and properties of the steel. This makes it possible to improve the tasks aimed at optimizing the strength and integrity of the springs.

2. REFERENCIAS

1. Chapetti MD. Fatigue propagation threshold of short cracks under constant amplitude loading. Int J Fatigue 25 (2003):1319-26.

2. Chapetti MD. Fracture mechanics for fatigue design of metallic components and small defect assessment. International Journal of Fatigue 154 (2022) 106550.

3. Chapetti MD, Vuherer T, Gubeljak N. Fatigue crack growth of 51CrV4 spring steel. SAM-CONAMET 2022, May 2-6, 2022.

FATIGUE CRACK GROWTH IN 51CrV4 SPRING STEEL

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Mirco D. Chapetti^{(1)*}, Tomaz Vuherer⁽²⁾, Nenad Gubeljak⁽²⁾

⁽¹⁾Materials Science and Technology Research Institute (INTEMA), CONICET-University of Mar del Plata, Mar del Plata, Argentina. ⁽²⁾University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Slovenia.

*Correo Electrónico (autor de contacto): mchapetti@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

High strength steel in thermo-mechanical treated condition is used for parabolic spring of heavy vehicles, in which the leaves are designed based on the high strength of the steel and the induction of high compressive residual stresses on their tension loaded surfaces and sub-surfaces. The objective of this work is to study the resistance to fatigue crack initiation and early crack propagation in a 51CrV4 high-strength steel, in order to obtain the fatigue resistance properties necessary to analyze the integrity and strength of parabolic springs. 51CrV4 spring steel is delivered to spring producer in hot rolled condition as ferrite-perlite microstructure. Table 1 shows the chemical composition of the analyzed steel.

Table 1. C	Chemical c	ompositio	n. 51CrV4	steel (wt 9	6)
С	Si	Mn	Cr	V	
0,50	0,30	0,95	1,00	0,15	

Spring producer performs hot rolling, hot bending, eye making and heat treatment, in order to achieve fine microstructure of tempered martensite with average grain size $d = 5 \mu m$ and average hardness 590 HV (52 ± 2 Hrc). The final yield stress of the steel is s0,2 = 1580 MPa and the ultimate tensile strength is sU = 1670 MPa. Inclusions are usually MnS, Al-silicaes and TiN. Fatigue crack growth properties for long cracks were obtained for stress ratio R = -1 and 0,1. Tests were carried out using three points bending configuration of specimens with geometry of 6,5 x 16 x 100 mm and a 1,5 mm deep notch. Crack growth properties and ΔK_{thR} threshold were determined according to ASTM E647. Fig. 1 shows the da/dN vs DK experimental data.

On the other hand, it is necessary to obtain the intrinsic fatigue limit of the steel matrix, since it contains relatively large inclusion sizes, in the range of 0.05 to 0.5 mm. This is done from the hardness and the microstructural size using proposals by Murakami [1] and Chapetti [2,3], obtaining a fatigue limit of 1440 MPa for a load ratio of R = -1. Besides, a characterization of the steel was carried out in its final condition using flexo-rotative fatigue tests (R = -1), obtaining a fatigue limit of 720 MPa for the matrix-defects configuration.



It can be observed that the range of short cracks does not exceed 100 mm, which indicates that the analysis of the integrity of the spring leaves manufactured with this steel cannot be done using the Murakami model, as is usually done, since the size of existing defects forgetfully exceed that value. This means that the problem is fundamentally governed by the long crack propagation threshold, DK thR. This is another clear example of the danger of extrapolating the use of models developed to analyze relatively low (or medium) strength metals to high strength materials for which the range of short cracks is considerably reduced.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura. 2. Shows the crack propagation threshold as a function of the crack length estimated using the model proposed by Chapetti [2,3] (data: DK thR = 9.2 MP m1/2, Ds eR = 1440 MPa and d = 0.005 mm).

On the other hand, if we use the long crack propagation threshold and the maximum observed defect size (0,25 mm), we can estimate a fatigue limit of the material with defects, equal to 505 MPa, somewhat less than that observed experimentally (360 Mpa). This also shows that it is necessary to clearly differentiate, when using models such as Murakami's, the intrinsic resistance of the material under study and that of the matrix-defects configuration.

2. REFERENCIAS

1. Murakami Y. Metal fatigue: Effect of Small Defects and Nonmetallic Inclusions. Second Edition, 2019. Elsevier.

2. Chapetti MD. Fatigue propagation threshold of short cracks under constant amplitude loading. Int J Fatigue 25 (2003):1319-26.

3. Chapetti MD. Fracture mechanics for fatigue design of metallic components and small defect assessment. International Journal of Fatigue 154 (2022) 106550.



ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO BILINEAL EN LA CURVA COFFIN-MANSON Y EL ROL DE LA MICROESTRUCTURA EN UN ACERO BAINITICO DIN 10027-1

María Cecilia Marinell^{i(1)*}

⁽¹⁾Instituto de Física Rosario (IFIR), Universidad Nacional de Rosario, CONICET, Rosario, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): marinelli@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

Debido a la forma simple de la relación Coffin-Manson, los ingenieros la emplean con frecuencia para estimar el desempeño de un material en términos de resistencia a la iniciación de fisuras por fatiga de bajo número de ciclos (LCF). De hecho, la relación lineal en un diagrama logarítmico es muy conveniente para estimar la vida a la fatiga cuando el material está sujeto a un rango de deformación plástica cíclica [1]. Aunque la mayoría de los materiales puros e ingenieriles obedecen a esta relación y se pueden describir con una ecuación simple, pueden existir algunas excepciones donde se necesiten dos ecuaciones en un rango de deformación plástica. La razón de esto no está relacionada con la dispersión de datos, sino con la microestructura que controla el mecanismo de iniciación de fisuras. Este comportamiento es frecuentemente observado en aleaciones de niquel. El cambio en la pendiente se lo atribuye a la dependencia con el modo de deformación, desde micromaclas a bandas de deslizamiento a medida que incrementa la amplitud de deformación plástica, así como al cambio en el modo de iniciación de fisuras desde transgranular a bajas deformaciones a intergranular a altas deformaciones [2]. También se ha observado el comportamiento bilineal en aceros duales ferríticos-martensíticos [3] y fue atribuido al cambio en el modo de fractura desde fractura dúctil a bajas deformaciones a fractura tipo frágil a altas deformaciones. Por otra parte, este cambio en la pendiente también fue reportado en aceros bainíticos con y sin formación de carburos [4,5]. De hecho, los autores informaron que este comportamiento podría estar relacionado con la estabilidad de la microestructura, el cambio en el número de sistemas de deslizamiento operantes y el cambio en el mecanismo de fractura al aumentar la amplitud de la deformación plástica. Sin embargo, no existe ningún estudio fehaciente en aceros bainíticos que muestre lo antedicho. Por lo tanto, con el objetivo de interpretar la bilinealidad en la curva Coffin-Manson se analiza la influencia de la deformación plástica en la microestructura del grano bainítico (listones, bloques y paquetes) con el modo de iniciación y propagación de microfisuras. El material empleado es un acero comercial DIN 10027-1 con una estructura de bainita inferior obtenida mediante una transformación isotérmica en el rango de temperaturas entre 300-500°C. Este acero presenta una distribución de paquetes, formados por bloques de listones de bainita. Entre los bordes de bloques y listones se observó, mediante TEM, una fina capa de austenita retenida. Los estudios realizados con RX revelaron un 5% en volumen de austenita retenida. Con el fin de obtener la curva Coffin-Manson, ensayos de fatiga a deformación plástica controlada fueron realizados en probetas cilíndricas, considerando los siguientes rangos $\Delta \epsilon p = 0.1\%$, 0.15%, 0.2%, 0.25% y 0.3%. En la Figura 1 se aprecia una diferencia de pendiente a $\Delta \epsilon p / 2 = 1 \times 10 - 3$. Con el objetivo de interpretar el comportamiento bilineal se propone un seguimiento in-situ, mediante una cámara CCD incorporada a la máquina de ensayos, de la evolución de la microestructura y el comportamiento de las microfisuras en probetas cilíndricas con una entalla central. Las probetas con entalla fueron fatigadas a un rango de deformación plástica de Dep = 0.1%, 0.2% y 0.3%. En orden de determinar los sitios de iniciación y propagación de fisuras, el mapa de orientación de forma de



MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura. 1. *Curva Coffin-Manson y estudio mediante EBSD de inicio y propagación de fisuras* $a \operatorname{Dep} = 0.1\%, 0.2\% \text{ y } 0.3\%$

2. REFERENCIAS

1. Cooper, CV, Fine ME, Coffin-Manson relation for fatigue crack initiation. The Metallurgical Society, 1984. 56: p.4-7

2. Zhang XC, Li HC, Zeng X, Tu ST, Zhang CC, Wang QQ. Fatigue behavior and bilinear Coffin-Manson plots of Ni-based GH4169 alloy with different volume fractions of δ phase. Mater Sci Eng A, 2017. 682:p.12–22.

3. Mediratta SR, Ramaswamy V, Rao PR. Influence of ferrite-martensite microstructural morphology on the low cycle fatigue of a dual-phase steel. Int J Fatigue 1985,7:p.107–15.

4. Zhang FC, Long XY, Kang J, Cao D, Lv B. Cyclic deformation behaviors of a high strength carbide-free bainitic steel.Mater Des 2016.94:p.1–8.

5. Long X, Zhang F, Yang Z, Lv B. Study on microstructures and properties of carbide-free and carbide-bearing bainitic steels. Mater Sci Eng A 2018. 715:p.10–6.



HIDRÓGENO "VERDE" EN DUCTOS DE TRANSMISIÓN DE GAS NATURAL: OPORTUNIDADES, AMENAZAS Y PERSPECTIVAS A FUTURO

Mariano A. Kappes^{(1,2,3)*}, Teresa Pérez^(2,4), Álvaro Fernández⁽⁵⁾, Marianela Gómez⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), San Martín, Buenos Aires, Argentina.
 ⁽²⁾Instituto Sabato, UNSAM/CNEA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.
 ⁽³⁾Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.
 ⁽⁴⁾ TEP Consulting, Buenos Aires, Argentina.
 ⁽⁵⁾ Transportadora de Gas del Norte SA, Buenos Aires, Argentina.

*Correo Electrónico: kappes@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Argentina posee dos grandes zonas favorables para la producción de energías renovables: la región del noroeste, óptima para producción de energía solar fotovoltaica, y la Patagonia, atractiva para la radicación de parques eólicos. Una de las alternativas para aprovechar el eventual excedente de energías renovables es la producción de hidrógeno "verde", así llamado para indicar el origen de la energía utilizada para su producción. El hidrógeno verde posee el potencial de actuar como almacenador y vector de energía en una futura matriz energética descarbonizada. Una alternativa para el transporte de hidrógeno desde los sitios de producción hasta los de consumo son los ductos existentes para el transporte de gas natural. Se denomina "blending" a la práctica de inyección total las principales variables que caracterizan al blend.

Argentina posee una red extensa de gasoductos de alta presión, conformada por más de 30000 km de gasoductos construidos de aceros al carbono y de baja aleación. A diferencia del metano, principal constituyente del gas natural, el hidrógeno es absorbido y difunde a temperatura ambiente en estos aceros, alterando sus propiedades mecánicas tales como ductilidad y fractotenacidad [1]. En presencia de cargas cíclicas, además, el hidrógeno acelera la velocidad de propagación de fisuras con respecto a las medidas en aire u otros medios inertes. De esta manera, la potencial introducción de hidrógeno en gasoductos de transmisión de gas natural requiere del análisis previo sobre la susceptibilidad de material base y soldaduras a la propagación subcrítica de fisuras asistidas por hidrógeno, ya sea bajo cargas constantes o cíclicas dependiendo de variables de operación del ducto. A partir de un análisis crítico de referencias bibliográficas [1-5] se concluye que no existe un umbral de presión parcial de H2 por debajo del cual no se alteren las propiedades mecánicas de los aceros al carbono y baja aleación utilizados en ductos de gas natural. Esto no indica que no son materiales aptos para el transporte de H2 o blends, sino que previo a la implementación, debe analizarse en detalle la susceptibilidad al fenómeno, considerando variables del medio, material y nivel de tensiones mecánicas. Se discutirá en este trabajo la normativa internacional existente para transporte de hidrógeno vs. gas natural, destacando los requisitos adicionales de ensayos y especificaciones de material impuestos por los códigos desarrollados para transporte de hidrógeno. Se analizarán metodologías para asegurar la integridad de ductos en presencia de hidrógeno gaseoso basadas en cálculos fractomecánicos, presentando necesidades y perspectivas a futuro.



2. REFERENCIAS

1. San Marchi C., Somerday B.P., Technical Reference for Hydrogen Compatibility of Materials SANDIA REPORT, SAND2012-7321, Prepared by Sandia National Laboratories (http://www.ca.sandia.gov/matlsTechRef/.), 2012.

2. Nguyen, T. T., Heo, H. M., Park, J., Nahm, S. H., Beak, U. B. Fracture properties and fatigue life assessment of API X70 pipeline steel under the effect of an environment containing hydrogen. Journal of Mechanical Science and Technology, 35 (4) 1445-1455, 2021.

3. Meng B. et al. Hydrogen effects on X80 pipeline steel in high-pressure natural gas/hydrogen mixtures, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 42, Issue 11, Pages 7404-7412, 2017.

4. Briottet L., Ez-Zaki H., INFLUENCE OF HYDROGEN AND OXYGEN IMPURITY CONTENT IN A NATURAL GAS / HYDROGEN BLEND ON THE TOUGHNESS OF AN API X70 STEEL, Proceedings of the ASME 2018 Pressure Vessels and Piping Conference PVP2018, July 15-20, 2018, Prague, Czech Republic 2018.

5. Ronevich J.A., San Marchi C., MATERIALS COMPATIBILITY CONCERNS FOR HYDROGEN BLENDED INTO NATURALGAS, Proceedings of the ASME 2021 Pressure Vessels & Piping Conference PVP2021, July 13-15, 2021, Virtual, Online, 2021.



C

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Marcos Bergant ^{(1,2)*}, Sergio Soria ⁽¹⁻³⁾, Hugo Soul ⁽¹⁻³⁾, Ignacio Bustos ⁽¹⁻³⁾, Nicolás Scarano ⁽⁴⁾, Tomás Trebino ⁽⁴⁾, Alejandro Yawny ⁽¹⁻³⁾

⁽¹⁾División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, CNEA, Bariloche, Argentina. ⁽²⁾Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo - CNEA, Bariloche,Argentina. ⁽³⁾ CONICET, Argentina. ⁽⁴⁾ KINETICAL SRL, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): marcos.bergant@ib.edu.ar

1. RESUMEN

Las tecnologías de Manufactura Aditiva (MA) permiten la fabricación de piezas en una amplia variedad de materiales con la ventaja de obtener geometrías complejas, minimizando el desperdicio de material, el consumo de energía y la huella de carbono durante la fabricación [1]. A pesar de estas ventajas, el uso de piezas metálicas estructurales obtenidas por MA se encuentra todavía limitado principalmente por la mayor dispersión en propiedades mecánicas en comparación con las observadas en procesos convencionales [2]. Esto se debe a que los procesos de MA suelen introducir diferentes tipos de defectos (volumétricos: discontinuidades como poros y zonas con falta de fusión (Lack of Fusion, LoF); superficiales: rugosidad de distinto tipo, resultante en una mala terminación superficial), heterogeneidades microestructurales y tensiones residuales [1,2]. Dado el estado actual de las tecnologías de MA, estos defectos de fabricación no pueden ser eliminados por completo. Es bien conocido que estos defectos tienen un impacto negativo en la resistencia a la fatiga y a la fractura [1,2]. En este contexto, este trabajo se centra en el estudio de la resistencia a la fatiga de Ti-6Al-4V obtenido por MA. Se fabricaron probetas cilíndricas de fatiga de Ti-6Al-4V, con zona calibrada de 15 mm de longitud, 6 mm de diámetro y 120 mm de longitud total. Las probetas fueron provistas por la empresa KINETICAL SRL y se fabricaron con una máquina EBM Arcam Q10 Plus utilizando la tecnología de fusión de polvos EBM (Electron Beam Melting). Todas las probetas fueron fabricadas con su eje coincidente con la dirección de impresión. Parte de las probetas fueron sometidas a un tratamiento HIP (Hot Isostatic Pressing) con el objetivo de reducir y eliminar los defectos de fabricación internos. De esta manera, las condiciones del material a estudiar son: (i) probetas "as-built" con la superficie resultante luego de la impresión y sin HIP, (ii) probetas mecanizadas y pulidas sin HIP y (iii) probetas mecanizadas y pulidas con HIP. Se realizaron ensayos de fatiga según ASTM E466 en una máquina MTS Landmark con control de carga, 10 Hz de frecuencia y relación de cargas R = 0,1. La Fig. 1(a) muestra la curva S-N para probetas "as-built". En la Fig. 2(b) se muestran resultados de una microtomografía realizada en la probeta ensavada con Smax = 133 MPa y que alcanzó los 107 ciclos sin falla. La imagen muestra defectos tipo "LoF" y poros de menor tamaño en el volumen interno de la probeta. Por su parte, la Fig. 1(c) presenta un detalle de la superficie de fractura de la probeta que falló con Smax = 490 MPa, donde se pueden observar defectos "LoF" y diferentes puntos de iniciación de fisuras en las superficie de la probeta. En el caso de probetas asbuilt, se observó que la falla por fatiga se originó en la superficie del material. Por lo tanto, la rugosidad resulta el factor determinante de la resistencia a la fatiga del material para los niveles de tensiones estudiados.



Figura 1. a) Curva S-N obtenida con probetas as-built y R = 0,1; *b) microtomografia de la probeta ensayada a Smax* = 133 *MPa*; *c) superficie de fractura de probeta ensayada a Smax* = 490 *Mpa*.

Actualmente se están realizando ensayos y estudios similares en probetas mecanizadas y pulidas, sin y con HIP. Así, se espera contribuir al entendimiento del efecto de los defectos de fabricación y su competencia en la resistencia a la fatiga de Ti-6Al-4V obtenido por MA.

2. REFERENCIAS

1. Hrabe, N., Barbosa, N., Daniewicz, S., Shamsaei, N., Findings from the NIST/ASTM Workshop on Mechanical Behavior of Additive Manufacturing, NIST, 2016.

2. Sanaei, N., Fatemi A., Defects in additive manufactured metals and their effect on fatigue performance: a state-of-the-art review. Progress in Material Science, 2020, 100724.



EFECTO DE LA POROSIDAD EN LA VIDA A LA FATIGA DE WAAM Ti-6Al-4V: ESTIMACIÓN DE CURVAS S-N MEDIANTE MODELOS BASADOS EN LA MECÁNICA DE FRACTURA

Marcos Bergant ^(1,2)*, Nicolás Larrosa⁽³⁾, Alejandro Yawny ^(1,2,4)

⁽¹⁾ División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche, CNEA, Av. Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Argentina.
⁽²⁾ Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro, - CNEA, Av. Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Argentina.
⁽³⁾ Department of Mechanical Engineering, University of Bristol, UK.
⁽⁴⁾ CONICET, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): marcos.bergant@ib.edu.ar

1. RESUMEN

Las tecnologías de Manufactura Aditiva (MA) permiten la fabricación de piezas en una amplia variedad de materiales con la ventaja de obtener geometrías complejas, minimizando el desperdicio de material, el consumo de energía y la huella de carbono durante la fabricación. Sin embargo, los materiales metálicos obtenidos por MA presentan una gran dispersión de propiedades mecánicas, lo que constituye actualmente una limitación para su adopción en componentes estructurales [1]. Los procesos de MA suelen introducir diferentes tipos de defectos (volumétricos: discontinuidades como poros por gas atrapado, Fig. 1a, y zonas con falta de fusión (lack of fusion); superficiales: rugosidad de distinto tipo, resultante en una mala terminación superficial), heterogeneidades microestructurales y tensiones residuales, que dependen, en mayor o menor medida, de los parámetros de calibración del proceso de fabricación. Dado el estado actual de las tecnologías de MA, no pueden ser eliminados por completo, resultando en un impacto negativo en la resistencia a la fatiga y a la fractura [1]. Por esta razón resulta necesario desarrollar criterios y herramientas ingenieriles que permitan predecir su impacto en la integridad estructural de piezas fabricadas por MA.

En este trabajo se presenta la aplicación de modelos basados en conceptos de la Mecánica de Fractura para la estimación de la resistencia a la fatiga de materiales con defectos de fabricación. Para ello se utiliza el concepto de las curvas de resistencia a cargas cíclicas que se muestra esquemáticamente en la Fig. 1b adaptada de [2]. Se emplearon modelos de fisuras circulares y poros esféricos con una fisura anular, Fig. 1b. Utilizando datos experimentales disponibles en la literatura para Ti-6Al-4V obtenido por el proceso Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) [3] se aplicó el modelo de Chapetti presentado en [2] para estimar curvas S-N y diagramas de Kitagawa-Takahashi para defectos de fabricación de distinto tamaño inicial. Las estimaciones obtenidas (Fig. 1c) muestran buen acuerdo con los datos experimentales presentados en [3]. Estos resultados sugieren que las metodologías de propagación de fisuras cortas basadas en las curvas de resistencia cíclica constituyen una herramienta de diseño de gran interés práctico para la estimación del efecto de los defectos de fabricación en materiales de MA.



Figura 1. a) Superficie de fractura de una falla de fatiga originada de un poro sub superficial, según [2]; b) análisis de propagación de fisuras cortas basado en la curva de resistencia cíclica;
 c) curvas S-N estimadas para diferentes tamaños de poros comparadas con datos experimentales de [2].

2. REFERENCIAS

1. Hrabe, N., Barbosa, N., Daniewicz, S., Shamsaei, N., Findings from the NIST/ASTM Workshop on Mechanical Behavior of Additive Manufacturing, NIST, 2016.

2. Chapetti, M., Fatigue propagation threshold of short cracks under constant amplitude loading. International Journal of Fatigue, 2003, 25(12): p.1319-1326.

3. Biswal, R., Zhang, X., Syed, A.K., Awd, M., Ding, J., Walther, F., Williams, S., Criticality of porosity defects on the fatigue performance of wire + arc additive manufactured titanium alloys. International Journal of Fatigue, 2019, 122: p. 208-217.



RESISTENCIA AL CRECIMIENTO DE FISURAS EN ABS EN ESTADO ESTACIONARIO DE CREEP

Jessica Wainstein⁽¹⁾, Johanes Weiner⁽³⁾, G. Pinter⁽³⁾ Patricia Frontini, ^{2 (3)}*

⁽¹⁾CONICET- CIT Golfo San Jorge, UNPSJB-UNPA, Laboratotio de Ensayos Industriales, Facultad de Ingeniería, Dpto.Mecánica, Ruta Prov 1 km 4. Cuidad Universitaria, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina
 ⁽²⁾MontanuniversitaetLeoben, Materiel Science and Testing of Polymers, Otto Gloeckel-Straße 2, 8700 Leoben, Austria
 ⁽³⁾Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

* jwainste@gmail.com

1. RESUMEN

La iniciación y crecimiento de fisuras por Creep es uno de los principales modos de falla de materiales poliméricos.[1,2] Este trabajo explora la posibilidad de utilizar la Integral C*para analizar los datos obtenidos de crecimiento de fisuras por creep para estos materiales. En particular, ABS, el cual exhibe un comportamiento mecánico no lineal[3]. Se obtuvieron datos experimentales de crecimiento de fisuras por creep da/dt para ABS a 80°C utilizando una maquina servo-hidráulica a distintas cargas. El crecimiento se midió con la técnica DIC[4]. El parámetro C* se determinó utilizando la componente de creep de la velocidad de desplazamiento del punto de aplicación de la carga de una probeta C(T) ensayada a carga constante y midiendo continuamente el crecimiento de fisura y el desplazamiento del punto de aplicación de la carga versus el tiempo [5]:

$$\dot{\delta}_c = \dot{\delta} - \dot{a} \frac{B_N}{P} \left[\frac{2K^2}{E} + (m+1) J_P \right] \tag{1}$$

y

$$C^* = \frac{P\delta_c}{B_N(W-a)} \frac{n}{n+1} \left(2 - 0.522 \frac{W-a}{W}\right)$$
(2)

Luego se graficó la relación entre velocidad de crecimiento de fisura da/dt con el valor aplicado del parámetro correspondiente en condiciones de creep estacionario, como puede verse en la figura 1. El exponente n de la ecuación 2 se determino utilizando datos de ensayos de creep a la misma temperatura[6].



MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Figura 1. Tasa de crecimiento de fisura vs. C* para ABS a T=80°C.

Puede apreciarse de la Figura 1 que da/dt vs C* caracteriza la cinética de crecimiento de fisuras bajo creep estacionario del ABS. Los puntos experimentales caen dentro de la misma banda de dispersión.

A partir de estos resultados exploratorios, exponemos las ventajas de utilizar C* para caracterizar la cinética de crecimiento de fisuras en estado estacionario de creep para materiales poliméricos, que son su simplicidad y gran versatilidad.

2. REFERENCIAS

1. Lu, J.P., Davis, P., Burn, L.S., Lifetime prediction for ABS pipes subjected to combined pressure and deflection loading Polymer Engineering and Science, 2003, 43(2), pp 444-462.

2. Lu, J.P., Burn, L.S., Tiganis, B.E., Creep modeling of ABS pipes at variable temperature. Polymer Engineering and Science, 2000, 40(11).pp 2407-2413.

3. Selvaraj, T.An, R., Hong S., and Kim, N., Creep Behavior of ABS Polymer in Temperature–Humidity Conditions. Journal of Material Engineering and Performance 2017, 26 pp 2754–2762.

4. Ejaz, M, Daviesa, C.M., Dean, D.W., Interpretation of creep crack growth data for 1/2 CMV steel weldments. Procedia Structural Integrity 2, 2016, pp 903-910.

5. ASTM E1457-00 "Standard Test Method for Measurement of Creep Crack Growth Rates in Metals



MODELOS SIMPLIFICADOS DE ESTIMACION DE VIDA A LA FATIGA DE BAJOS CICLOS DE COILED TUBING

Jorge Palavecino⁽¹⁾, Agustín Suarez⁽¹⁾, Constanza Floridia⁽¹⁾, Jessica Wainstein^(1,2), Juan Perez Ipiña⁽²⁾

⁽¹⁾ Laboratorio de Ensayos Industriales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco. Ciudad Universitaria Ruta Prov. 1 km 4, Comodoro Rivadavia, Argentina.
⁽²⁾ CONICET Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

*jwainste@gmail.com

1. RESUMEN

Los Coiled Tubing (CT) son tubos de acero de diámetros que varían entre 25 y 90 mm, con espesores de 2 a 7 mm cuya longitud puede alcanzar más de 7000m. Se encuentran enrollados en bobinas de 3m de diámetro externo y se fabrican por soldadura longitudinal de una chapa de acero. Estos tubos se utilizan para llevar "servicios" al fondo del pozo. Los "servicios" son operaciones específicas como bombeo, acidificación y cableado eléctrico, las cuales deben realizarse sin estorbar al resto del equipamiento y actividades en el mismo. El tubo es generalmente presurizado durante su uso. Un "cuello de ganso" guía al tubo hacia una unidad de inyección, la cual lo transporta dentro y fuera del pozo. Una vez completada la operación, el tubo es retirado del pozo y enrollado en el carretel para ser transportado a la siguiente posición de trabajo.

Generalmente, la vida a la fatiga de los CT está controlada por ciclos de flexión causados por desenrollar y enrollar el tubo en el carretel junto con su paso por el cuello de ganso. Otras solicitaciones están presentes durante su uso, pero no necesariamente en simultáneo. Por ejemplo, tensiones axiales y circunferenciales.

Las tensiones axiales, más importantes son producidas por varios factores: presión interna, motor hidráulico del carretel, peso del tubo y del fluido inyectado al fondo del pozo y fuerzas de fricción entre el tubo y el casing. Sin embargo, de todas estas tensiones axiales solo las generadas por flexión superan la tensión de fluencia. En el caso de tensiones circunferenciales, las mismas son causadas por la presión interna y no superan la tensión de fluencia del material.

En operaciones normales de servicio los CT sufren 2-3% de deformación plástica al pasar por el cuello de ganso y al ser enrollados en el carretel. Por otro lado, además de las deformaciones plásticas por flexión, también se han observado en el campo crecimiento diametral de hasta un 30% junto con ovalización y alargamientos axiales.

En este trabajo, se estudiaron dos modelos sencillos de estimación de vida a la fatiga: Manson Coffin y Manson Halford con dos suposiciones diferentes: 1- Fatiga multiaxial, 2- Fatiga uniaxial. En la primera fue analizada una situación de multiaxialidad de tensiones (la componente axial de flexión más la componente axial por presión interna junto con la componente circunferencial por presión interna). Por otro lado, la segunda suposición es que, al fallar estos tubos por fatiga de bajo ciclo, la mayor parte de la vida se consume en hacer crecer una fisura que en muy pocos ciclos ya se nucleó. Entonces se optó por considerar una situación uniaxial, considerando solo las componentes mayores que son las de flexión. Como regla de suma de daño se utilizó Palgrem-Miner. Se pudo observar que la hipótesis de fatiga uniaxial no ajusta bien los resultados experimentales obtenidos de bibliografía, mientras que la hipótesis multiaxial sí lo hace.

Entre los dos modelos elegidos, Manson-Coffin ajusta mejor los puntos experimentales, Figura 1 siendo Manson-Halford un "lower bound", ya que tiene en cuenta el efecto de la tensión media restándola escalarmente al coeficiente de resistencia a la fatiga de la ecuación de Manson-Coffin.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. Número de ciclos a la falla vs Presión interna

Adicionalmente, se analizaron tanto la influencia de la posición del tubo en el carretel como también diferentes espesores de tubo y radios de cuello de ganso en la vida a la fatiga de estos tubos.

2. REFERENCIAS

1. Tipton, S.M., Multiaxial Plasticity and Fatigue Life Prediction in Coiled Tubing, Fatigue Lifetime Predictive Techniques: 3rd Volume, ASTM STP 1292, M. R. Mitchell and R.W. Landgraf, Eds. American Society for Testing and Materials, 1996.p 283-304. 2. Shaohu, L., Hao, Z., Hui, X., Quanquan, G., A new theoretical model of low cycle fatigue life for coiled tubing under coupling load Engineering Failure Analysis 2021, 124,105365 p1-14.

3. Valdez, M., Morales C., Rolovic, R., Reichert, B. The development of high strength Coiled Tubing with Improved Fatigue Performance and H2S resistance SPE 173639, SPE/ICota Coiled tubing and Well Intervention Conference, The Woodlands, Texas, USA, 2015.

4. Avakov V.A., Foster J.C., Smith, E.J. Coiled tubing life prediction 25 Annual OTC, Houston, Texas, USA, 1993.



ANÁLISIS DEL ABLANDAMIENTO CÍCLICO DE INCONEL 718 BASADO EN TENSIONES DE RETROCESO Y FRICCIÓN.

Renata Strubbia⁽¹⁾*, Josefina Dib⁽¹⁾, Carla Figueroa⁽¹⁾, Silvina Hereñu⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Física de Rosario (IFIR), CONICET, Bv. 27 de febrero 210 bis, S2000EKF Rosario, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): strubbia@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

La microestructura de Inconel 718 (IN718) constituye una solución sólida de matriz y rica en Ni, Cr y Fe con precipitados de fases coherentes de γ'' (Ni₃Nb) y γ' Ni₃(Al, Ti). Esta aleación base níquel tiene excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia a la corrosión [1], con amplia utilidad en las industrias aeroespacial, petrolera, química, sistemas de energía nuclear y para la producción de piezas de alta resistencia en la industria automotriz [2-4]. El mecanismo de endurecimiento de esta superaleación se obtiene mediante: (i) recocido o solubilización entre 980 - 1200 °C durante 1 hora a fin disolver diferentes componentes en la matriz y (ii) dos tratamientos de envejecido sucesivos, a 718 °C ° y 650 °C a fin de formar precipitados γ' (Ni₃Al-Ni₃Ti) y γ'' (Ni₃Nb). En el IN718, el Nb es un componente endurecedor siendo además susceptible a segregación con tendencia a formar fases indeseables, como NbC, TiN, δ -Ni₃Nb y fases Laves. Estas fases degradan la ductilidad a la tracción y las propiedades de fatiga [5.6]. Teniendo en cuenta que muchas de las aplicaciones de IN718 involucran cargas cíclicas, el principal objetivo de este trabajo es explicar el comportamiento a fatiga de bajo número de ciclos (LCF) a temperatura ambiente correlacionando su microestructura con las componentes atérmicas y térmicas de la tensión de fluencia. En la literatura [7-10] se considera que la componente atérmica llamada tensión de retroceso , SR, es causada por obstáculos de largo alcance, como fuertes barreras de estructuras de dislocaciones. Estos obstáculos no pueden ser superados por la activación térmica. Por otro lado, la componente térmica denominada tensión de fricción, σF, es causada por obstáculos de corto alcance, como átomos de soluto y precipitados. Como estos obstáculos tienen un efecto local sobre las dislocaciones, pueden ser superadas por activación térmica. La tensión aplicada es la suma SF y SR.

En este trabajo el IN718 muestra un ablandamiento cíclico a temperatura ambiente Fig.1 a). Este resultado concuerda con lo reportado en la literatura [11-14]. Además, en esta figura se corrobora la observación reportada en la literatura que atribuye el ablandamiento cíclico al continuo corte de los precipitados, γ' (Ni₃Al-Ni₃Ti) y γ'' (Ni₃Nb) por dislocaciones en bandas deslizantes. Dicho proceso establece caminos preferenciales para el movimiento de dislocaciones durante la deformación progresiva del material [11-14].

Este fenómeno provoca un ablandamiento cíclico y conduce a bandas de deformación aparentemente libres de precipitados. La Fig. 1 b) muestra la variación de σR y σF con la fatiga a temperatura ambiente. Mientras que σB tiene el mismo nivel de tensión y permanece casi constante durante toda la vida a fatiga, σF decrece desde el inicio del ensayo y luego alcanza una etapa de saturación durante el resto de la vida a fatiga. Por lo tanto, σF parece ser responsable del ablandamiento cíclico observado. Dicho hecho concuerda con el corte de precipitados en las bandas de dislocaciones provocando la disminución de obstáculos de corto alcance para el movimiento de las dislocaciones.



Figura 1. Comportamiento cíclico de IN718 a temperatura ambiente.

2. REFERENCIAS

1. G. D. Smith, B. A. Baker, Nickel and its alloys, Mechanical Engineers' Handbook: Materials and Mechanical Design, 2006. 1: p. 256-277.

2. E. Akca, A. Gursel, A Review on Superalloys and IN718 Nickel-Based INCONEL Superalloy, Periodicals of Engineering and Natural Sciences 2015.3 (1): p.15-27.

3. https://www.corrotherm.co.uk/blog/the-applications-of-the-inconel-incoloy-alloys-for-automotive-industries

4. J. J. Debarbadillo, S. K. Mannan, Alloy 718 for Oilfield Applications, JOM, 2012. 64 (2): p. 265-270, https://doi.org/10.1007/s11837-012-0238-z.

5. S. Azadian, L-Y Wei, R. Warren, Delta phase precipitation in Inconel 718, Materials Characterization, 2004. 53: p. 7-16. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.07.004.

6. B. Hassan, J. Corney, Grain boundary precipitation in Inconel 718 and ATI 718Plus, Materials Science and Technology, 2017. 33 1879–1889. https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1333222

7. G. N. Haidemenopoulos, Physical Metallurgy Principles and Design, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2018

8. A. H. Cottrell, Dislocations and Plastic Flow in Crystals. Oxford University Press, London, 1953.

9. D. Kuhlmann-Wilsdorf, C. Laird, Dislocation behavior in fatigue II. Friction stress and back stress as inferred from an analysis of hysteresis loops, Materials Science and Engineering, 1979 37: p.111–120.

10. J.I. Dickson, J. Boutin, L. Handfield, A comparison of two simple methods for measuring cyclic internal and effective stresses, Materials Science and Engineering, 1984. 64: p. L7–L11, https://doi.org/10.5771/9783845279602-259.

11. L. Xiao, D.L. Chen, M.C. Chaturved, Cyclic deformation mechanisms of precipitation-hardened Inconel 718 superalloy, Materials Science and Engineering A, 2008. 483–484: p. 369–372, https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.181.

12. D.W. Worthem, I.M. Robertson, F.A. Leckie, D.F. Socie, and C.J. Altstetter, Inhomogeneous Deformation in INCONEL 718 during Monotonic and Cyclic Loadings, Metallurgical Transactions A, 1990. 21 A: p. 3215–3220. https://doi.org/10.1007/BF02647316.

13. S. Kalluri, K. B. S. Rao, G. R. Halford, M. A. McGaw, Deformation and damage mechanisms in Inconel 718 superalloy. Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives, 1994. 593–606. https://doi.org/10.7449/1994/superalloys.

14. D. Fournier, A. Pineau, Low Cycle Fatigue Behavior of Inconel 718 at 298 K and 823 K, Metallurgical Transactions A, 1977. 8A: p. 1095–1105. https://doi.org/10.1007/BF02667395.



APLICACIÓN DE LA TERMOGRAFÍA INFRARROJA A LA CARACTERIZACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA FATIGA EN MATERIALES ESTRUCTURALES

Ignacio Bustos ^(1,3) *, Marcos Bergant ^(2,3), Alejandro Yawny ^(1,2,3), Juan Pérez Ipiña ⁽⁴⁾

⁽¹⁾Centro Atómico Bariloche, CONICET, 8400, S.C. de Bariloche, Argentina
 ⁽²⁾Centro Atómico Bariloche, CNEA, 8400, S.C. de Bariloche, Argentina
 ⁽³⁾Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro, 8400, S.C. de Bariloche, Argentina
 ⁽⁴⁾CONICET

*Correo Electrónico (autor de contacto): ignacio.bustos@ib.edu.ar

1. RESUMEN

La caracterización a la fatiga de materiales estructurales requiere la realización de numerosos ensayos, demandantes en tiempo de ejecución y, por lo tanto, costosos [1]. Por esta razón, durante las últimas décadas se han tratado de desarrollar métodos alternativos convenientes [2]. Desde el punto de vista térmico, al someter a un material a estados de carga variables, se inducen cambios de temperatura en el seno del mismo. Es bien conocida la existencia del efecto termoelástico, que se traduce en oscilaciones de temperatura del orden de décimas de grado, y la existencia de variaciones positivas en la temperatura media del material debido a irreversibilidades asociadas a la acción de efectos inelásticos. Estos cambios de temperatura en ensayos de fatiga impulsaron el desarrollo de los denominados "métodos térmicos". En estos se busca correlacionar las mediciones de temperatura superficial de una probeta sometida a cargas variables con la resistencia a la fatiga del material que la constituye. Los primeros estudios en este sentido se realizaron instrumentando probetas con termocuplas. En la actualidad, la termografía infrarroja o IRT, que es una técnica no destructiva, de no contacto y en tiempo real, aparece como más conveniente. La IRT permite determinar la temperatura superficial de un cuerpo a partir de la medición de la radiación electromagnética que este emite por el solo hecho de encontrarse a una temperatura superior al cero absoluto. Esta técnica no se aplica solo en la determinación de la resistencia a la fatiga, sino que ha estimulado, en las últimas décadas, investigaciones que incluyen estudios de crecimiento de fisuras por fatiga, determinaciones experimentales de parámetros de mecánica de fractura, determinación de correlaciones entre fuentes de calor local y la señal termoelástica, entre otros [3].

En el presente trabajo se muestran resultados experimentales obtenidos en ensayos de fatiga de alto número de ciclos (HCF) monitoreados con IRT, de acuerdo al montaje experimental de la Figura 1a. Los mismos están enfocados a la determinación del límite de fatiga de un acero microaleado MLC420. Se estudió la evolución de la temperatura superficial conforme avanza el ciclado, constatándose que, sobre un rango de tensiones alternantes razonablemente amplio, tal evolución tiene lugar de acuerdo a tres etapas bien definidas, esquematizadas en la Figura 1b. Una etapa 1 caracterizada por una tasa de crecimiento positiva, que disminuye hasta alcanzar una etapa 2 estacionaria y, eventualmente, una etapa 3 donde ocurre un aumento localizado de temperatura en las inmediaciones de la zona donde ocurrirá luego la rotura. Se implementó un método escalonado de aumento de tensiones alternantes a partir del cual se construyó un gráfico del salto de temperatura estacionario (STE) en función de las tensiones alternantes (Salt) impuestas (Figura 1c). Entendiendo al límite de fatiga como la tensión Salt a partir de la cual es factible la propagación de fisuras hasta la rotura, un límite termográficamente definido puede interpretarse como aquel valor de tensión a partir del cual comienza a percibirse un aumento pronunciado en STE. Basados en distintos criterios reportados en la literatura [4,5] y en la

definición de uno propio, se determinó el límite de fatiga en el acero MLC420. Los resultados se compararon con mediciones de HCF efectuadas con vibróforo [6]. Se encontró buen acuerdo entre los resultados obtenidos termográficamente y aquellos obtenidos en ensayos tradicionales. Los estudios se repitieron considerando esta vez una aleación de titanio (Ti-6Al-4V) fabricada por manufactura aditiva con la técnica de fusión por haz de electrones (EBM, Electron Beam Melting). En esta aleación se determinó el límite de fatiga extrapolando a STE nulo. Los resultados termográficos muestran buen acuerdo con los obtenidos por métodos convencionales. Estos resultados sugieren que la IRT constituiría una técnica prometedora que permitiría simplificar considerablemente la estimación de la resistencia a la fatiga de materiales, siendo esto particularmente relevante en el desarrollo de los nuevos procesos de fabricación por manufactura aditiva.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. (a) Configuración experimental, caso acero MLC420. (b) Evolución de la temperatura media en un punto de la probeta para tres niveles de tensión alterante. (c) STE vs Salt y determinación del límite de fatiga del acero MLC 420 con métodos termográficos

2. REFERENCIAS

1. Barsom and Rolfe, Fracture and fatigue control in structures. Application of fracture mechanics, Prentice Hall, Inc. 1987 2. D. Dengel, H. Harig, Estimation of the fatigue limit by progressively-increasing load test, Fatigue of Engineering Materials and Structures 3, 1980, pp.113-128

3. F. Ancona, R. De Finis, P. Demelio, U. Galietti, D. Palumbo. Study of the plastic behavior around the crack tip by means of thermal methods. Structural procedia 21, ECF21, Catania, Italy. 2016

4. G.L. La Rosa, A. Risitano, Thermographic methodology for rapid determination of the fatigue limit of materials and mechanical components, Int. Journal of fatigue 22 (2000) 65-73

5. F. Curà, G. Curti, R. Sesana. A new iteration method for the thermographic determination of the fatigue limit in steels, Int. Journal of fatigue, V. 27, No 4, 2005, pp.453-9. Doi: 10.1016/j.ijfatigue.2003.12.009

6. Beltramo, Santiago A., 'Estudio del comportamiento a la fatiga de probetas metálicas sin entalla de acero laminado en caliente'. Proyecto Integrador Profesional. Facultad de Ingeniería-Universidad Nacional del Comahue, 2018



ESTUDIO DE LA FATIGA FUNCIONAL EN CINTAS SUPERELÁSTICAS USANDO CORRELACIÓN DIGITAL DE IMÁGENES Y TERMOGRAFÍA INFRARROJA

Ignacio Bustos ^(1,3) *, Gastón Alonso ^(2,3), Graciela Bertolino ^(1,3), Alejandro Yawny ^(1,2,3)

⁽¹⁾ Centro Atómico Bariloche, CONICET, 8400, S.C. de Bariloche, Argentina
 ⁽²⁾ Centro Atómico Bariloche, CNEA, 8400, S.C. de Bariloche, Argentina
 ⁽³⁾Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro, 8400, S.C. de Bariloche, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): ignacio.bustos@ib.edu.ar

1. RESUMEN

La superelasticidad constituye uno de los comportamientos distintivos de las aleaciones con memoria de forma (AMF). Esta representa la capacidad de un material a deformarse reversiblemente bajo la aplicación de cargas mecánicas, hasta niveles de deformación cercanos al 10 % [1]. Este efecto tiene lugar debido a la existencia de una transformación inducida por tensiones entre una fase austenita y una fase martensita, pudiendo existir en ciertos casos fases intermedias.

Debido a su gran relevancia en aplicaciones médicas y en actuadores de distinto tipo, resulta interesante estudiar la evolución del comportamiento superelástico cuando estas aleaciones son sujetas a cargas y deformaciones variables en el tiempo.

El efecto superelástico se manifiesta mediante la aparición de un lazo de histéresis en la relación tensión-deformación. Cada lazo presenta, en general, dos plateaus de tensión asociados a la ocurrencia de las transformaciones de fase directa (de austenita a martensita, exotérmica) e inversa (de martensita a austenita, endotérmica). En el caso de AMF de NiTi policristalino, la transformación en ambos sentidos ocurre de manera localizada, esto es, mediante el movimiento de frentes, similares a las bandas de Lüders observadas en la deformación de los aceros con fluencia discontinua. Los niveles de tensión asociados dependen de la temperatura a través de una relación de tipo Clausius-Clapeyron de la termodinámica clásica.

El cambio de las propiedades funcionales debido al ciclado se conoce como "fatiga funcional", para distinguirlo de la "fatiga estructural", asociada a la rotura. La fatiga funcional ha sido ampliamente estudiada y reportada en la literatura [2-4]. Se ha encontrado que a medida que el ciclado progresa, las tensiones de transformación tienden a disminuir, al igual que la histéresis mecánica, constatándose también un incremento en la deformación permanente acumulada.

En el presente trabajo se utilizó la técnica de medición de deformaciones por correlación digital de imágenes (DIC) en conjunto con termografía infrarroja (IRT) para caracterizar la fatiga funcional de cintas superelásticas comerciales de NiTi. La utilización integrada de estas dos técnicas de no contacto, permitió estudiar la evolución de la temperatura superficial y su correlación con el campo lagrangiano de desplazamientos. La definición de extensómetros virtuales DIC, por su parte, permitió caracterizar las deformaciones locales en tiempo real y cuantificar las inhomogeneidades introducidas como consecuencia del ciclado. Por otro lado, la utilización de IRT permitió caracterizar el movimiento de los frentes de transformación mediante la evaluación de las fuentes de calor asociadas al desplazamiento de los mismos.

Estas pudieron obtenerse mediante la resolución de un problema inverso, que tiene a los campos de temperatura en distintos instantes de tiempo como parámetros de entrada.

A partir del análisis de los campos lagrangianos de temperatura y deformación local, se encontró que, durante las etapas de deformación inhomogénea que tienen lugar en los primeros ciclos,

S:M CONAMET MARDEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

existe una correlación lineal entre la intensidad de la fuente de calor y la tasa de deformación locales. Sin embargo, conforme avanza el ciclado, esta correlación se pierde y esto se atribuye a la presencia de otros mecanismos de deformación (deformación plástica, etc.). Se pudo constatar que cuando un frente se mueve a lo largo de una probeta, deja a su paso zonas de fase retenida, lo cual repercute en la inhomogeneidad del campo de deformaciones locales. Más aún, el colapso de frentes de transformación genera regiones localizadas con altos niveles de deformación, que operan luego como centros de nucleación de frentes en ciclos posteriores.

Los resultados experimentales obtenidos (Figura 1) constituyen un complemento a mediciones instrumentadas reportadas en la literatura [5], mostrando buen acuerdo con ellas.



Figura 1. a) Configuración experimental, b) Evolución de los lazos de histéresis con el ciclado (en rojo, ciclo 500). Evolución de las tensiones de transformación y la histéresis mecánica con el número de ciclos, c) Frentes de transformación: variación de temperatura, tasa de deformación y deformación longitudinal a lo largo de la línea central de análisis E0. Gráficas correspondientes a un instante (t=240 s) del plateau superior del ciclo 1.

2. REFERENCIAS

1. K. Otsuka, C. Wayman C., Shape Memory Materials, Shape Memory Materials, Cambridge U. Press 1999.

4. A. Yawny, M. Sade, G. Eggeler, Pseudoelastic cycling of ultra-fine-grained NiTi shape-memory wires, Zeitschrift fur Metallkunde 96 (6) (2005) 608-618, Doi: 10.3139/146.101078

5. J.A. Shaw, S. Kyriakides, Thermomechanical aspects of NiTi, J. of Mech. And Physics of Solids 43 (8) 1995 1243-1281

^{2.} G. Eggeler, E. Hornbogen, A. Yawny, A. Heckmann, M. Wagner, Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys, Materials Science and Engineering: A 378 (1-2) 2004 24-33. Doi: 10.106/j.msea.2003.10.327

^{3.} S.T. Miyazaki, T. Imai, K. Otsuka, Y. Suzuki, Luders-like deformation observed in the transformation pseudoelasticity of a TiNi alloy, Scripta Metallurgica 15 (1981) 853-856



COMPORTAMIENTO MECANICO DE ESTRUCTURAS RETICULARES CON CELDA PERIODICA TIPO DIAMANTE FABRICADAS POR MANUFACTURA ADITIVA

Hugo Soul⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾*

⁽¹⁾ División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, CP 8400, Argentina.

⁽²⁾ Instituto Balseiro (UNCuyo y CNEA), , Av. Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, CP 8400, Argentina ⁽³⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - CONICET

Correo Electrónico (autor de contacto): hugo.soul@cab.cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Una de las características particulares que presentan las tecnologías de manufactura aditiva (impresión 3D) es la posibilidad de fabricar piezas de formas complejas, muy difíciles o imposibles de obtener mediante métodos convencionales. Esta ventaja dió impulso a los llamados "materiales diseñados" (en la literatura científica se denominan "arquitected materials" [1]). Este concepto se refiere a estructuras con una distribución de material (en general periódica) predefinida, con longitudes características menores a las correspondientes a las cargas (mecánicas, térmicas, etc) que soportan, lo que permite considerarlos materiales homogéneos. Las propiedades de estos materiales pueden modificarse y optimizarse para una determinada función en la etapa de diseño, ajustando los parámetros que definen la estructura. Un ejemplo son las estructuras reticulares (lattice structures): arreglos 3-D periódicos de nodos conectados por elementos lineales, con tamaños de celda del orden de las centenas de mm. Las estructuras reticulares se emplean para llenar total o parcialmente el volumen de componentes con el fin de optimizar alguna propiedad mecánica o física de acuerdo a la función que cumplen. Asi, se emplean estructuras reticulares para lograr altas resistencias o rigideces específicas. Pero también, eligiendo el tipo de celda y su tamaño se busca mejorar su funcionalidad en aplicaciones como intercambiadores y catalizadores, amortiguamiento estructural o aislamiento de ruido y vibraciones. En implantes óseos mediante el uso de estructuras reticulares se adapta su rigidez a la del hueso que reemplaza para evitar problemas de absorción o resorbción excesivas del tejido óseo. A su vez, con el diseño de la geometría de la celda se busca favorecer la oseointegración [2]. En este trabajo se presentan resultados de un estudio de estructuras reticulares con celda tipo diamante, esquematizada en la Figura 1a. La misma corresponde a una red de nodos con la disposición espacial de los átomos de carbono en un cristal de diamante. Desde el punto de vista mecánico, por la cantidad de nodos y elementos lineales que posee una celda unidad (14 y16 respectivamente) se trata de una estructura que soporta esfuerzos externos principalmente mediante la flexión de sus elementos lineales, que pueden considerarse micro vigas [3]. En contraposición, en otro tipos de celdas con mayor cantidad de elementos lineales por nodo, estos actúan como micro barras o micro columnas, transmitiendo principalmente esfuerzos normales. Para esta investigación se han fabricado probetas de estructura reticular uniaxiales (Figura 1b) aptas para ensayos de tracción y compresión mediante el proceso de fusión láser de polvos, con la aleación Al Si10Mg (EOS, Alemania). Las probetas poseen un volumen central de 13 x 13 x 13 celdas con la densidad relativa nominal a estudiar. Luego, hacia los extremos la densidad relativa se incrementa linealmente hasta alcanzar el 100 % correspondiente a la zona de los agarres, evitando transiciones bruscas que dificultarían estudiar el comportamiento mecánico de la estructura sobretodo en ensayos de cargas variables. El modelo digital de las estructuras reticulares se generó adaptando una rutina de Matlab [2]. Se fabricaron probetas con densidades

relativas nominales de 0.36 y 0.46. El comportamiento mecánico fue estudiado mediante ensayos uniaxiales de tracción y de compresión. Las respuestas mecánicas para ambas densidades se incluyen en la Figura 1.c. Para ambas densidades, las probetas se deforman plásticamente luego de un tramo lineal-elástico. Esta respuesta es típica en estructuras reticulares dominadas por flexión. Para ambas densidades se observa hasta deformaciones uniaxiales de alrededor de 0.04 un comportamiento prácticamente simétrico en tracción y compresión. Esto es consistente con el hecho de que los esfuerzos externos son resistidos por la estructura mediante la flexión de sus elementos lineales. Mientras los ensayos de ttracción finalian con la fractura y separación de las superficies, los ensayos de compresión exhiben plateaux a lo largo de rangos de deformación mucho mas extendidos. Se observan oscilaciones en la tensión (mas pronunciadas para densidad relativa de 0.36) asociadas al colapso de hileras de elementos lineales que dan lugar a la formación de las "crush bands" características. Las microvigas fracturadas en la región colapsada se bloquean mutuamente dando lugar a posteriores endurecimientos hasta la ocurrencia de otro evento de colapso y formación de otra "crush band". Estos eventos se repiten hasta que la estructura reticular ha colapsado completamente (punto 4 - figura 1.c). Luego, la carga aumenta monotónicamente produciéndose la compactación del material.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022



Figura 1. Estructura reticular con celda tipo diamante: a) Modelo de nodos y elementos lineales de la celda unidad. b)Probeta uniaxial diseñada. c) Comportamiento mecánico en ensayos de tracción y compresión para probetas de ambas densidades. d) Imágenes de las probetas durante los ensayos de compresión

2. REFERENCIAS

1. L. Valdevit et al.: Architected materials: Synthesis, characterization, modeling, and optimal design, Journal of Material Research, 33(3), Feb 14 2018.

2. M. Dumas, et al, Modelling and characterization of a porosity graded lattice structure for additively manufactured biomaterials, Mater. Des. 121 (2017) 383–392. doi:10.1016/j.matdes.2017.02.021.

3. V.S. Deshpande, et al, Efective properties of the octet-truss lattice material, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 49, 1747-1769, 2001


SOFTWARE PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA TO EN LA REGIÓN DE TRANSICIÓN DÚCTIL FRÁGIL

Federico Braun^(1,2)*, Carlos Berejnoi⁽³⁾, Juan Perez Ipiña⁽⁴⁾

⁽¹⁾Alumno del Doctorado en Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta, Avda. Bolivia 5150, Salta,

Argentina

⁽²⁾Invap Ingeniería S.A., San Fernando 311, 8300 Neuquén, Argentina.

⁽³⁾ Consejo de Investigación, Universidad Nacional de Salta, Avda. Bolivia 5150, Salta, Argentina.

⁽⁴⁾CONICET.

*Correo Electrónico (autor de contacto): fbraun@ing.unsa.edu.ar

1. RESUMEN

El concepto Master Curve presenta una metodología para el análisis de la transición dúctil frágil de aceros ferríticos a través de una curva universal calibrada en una temperatura de referencia T_0 . Ésta se define como la temperatura para la cual la mediana de la tenacidad a la fractura de probetas de 25 mm de espesor es igual a 100 MPa \sqrt{m} .[1]. La metodología para determinar T_0 ha sido normalizada por ASTM mediante la norma E1921 [2].

Los datos de tenacidad a la fractura de muestras que se asumen macroscópicamente homogéneas se expresan en términos de un factor de intensidad de tensiones equivalente Kjc, derivado de convertir los resultados de ensayos elastoplásticos JC. La norma provee, además, metodologías para estimar distribuciones de tenacidad para probetas de espesor 25 mm y otros tamaños, así como un valor máximo de Kjc, relativo al tamaño de probeta, de modo de asegurar una condición de elevado constraint en el frente de fisura.

Para la determinación de T_0 desarrollamos un código en entorno de Visual Basic for Applications de Excel, en el cual se incluyen las diferentes situaciones de cálculo consideradas en la norma E1921. En el esquema de la figura N°1 se muestra un diagrama de flujo en donde se resumen las diferentes etapas de cálculo. Además de la posibilidad de seleccionar la muestra a analizar en "modo manual", el software da al usuario la posibilidad de trabajar bajo dos modalidades adicionales: (1) Un método de selección aleatoria: en el cual, por medio de la selección de una población de partida de tamaño m, el programa toma una muestra aleatoria de tamaño n (n<m), indicado por el usuario. (2) Un método iterativo: bajo esta modalidad el usuario debe seleccionar una población de partida m, un tamaño de muestra n (n<m), y un número de iteraciones l. Con esta información, el programa realiza l cálculos de T_0 , a partir de n muestras independientes, extraídas aleatoriamente de la población de partida m.

En su versión actual el programa considera la metodología de verificación de homogeneidad dada por la norma de referencia, pero no incluye el cálculo de T_0 a partir de datos potencialmente inhomogéneos.



MAR DEL PLATA

DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Figura 1. Diagrama de flujo.

Para la evaluación del funcionamiento del software se realizaron cálculos utilizando datos de ensayos pertenecientes al programa colaborativo "Euro" Dataset [3], ejemplos de cálculo provistos en el Apéndice X.1, X2, X3 y X4 de la norma E1921 y otros autores. Los resultados obtenidos con el software fueron contrastados con los resultados de probetas 1T del trabajo "Master curve analysis of the Euro fracture toughness dataset" de K. Wallin [4], y con los resultados de los apéndices de la norma.

La verificación llevada a cabo muestra un correcto funcionamiento del programa de cálculo. Se observa una gran potencialidad del software, debido a la posibilidad de generar muestras aleatorias a partir de una población de partida y procesar una gran cantidad de muestras en su modo iterativo. La considerable reducción en los tiempos de cálculo obtenidos, permite centrar el esfuerzo en las instancias posteriores de análisis de resultados.

2. REFERENCIAS

1. Wallin K. Irradiation damage effects on the fracture toughness transition curve shape for reactor pressure vessel steels. International Journal of Pressure Vessels and Piping. 1993;55(1):61 - 79. https://doi.org/10.1016/0308-0161(93)90047-W.

2. ATM E1921-21 Standard test method for determination of reference temperature, T0, for ferritic steels in the transition range. Book of ASTM standards, vol. 03.01, 2021.

3. Heerens J., Hellmann D., Development of the Euro fracture toughness dataset. Engineering Fracture Mechanics. 2002; 69. 421–449. 10.1016/S0013-7944(01)00067-4.

4. Wallin, K., Master curve analysis of the "Euro" fracture toughness dataset. Engineering Fracture Mechanics. 2002; 69(4): 451–81.



ANÁLISIS DEL FENÓMENO DE "HEAT CHECKING" EN BARRAS DE PERFORACIÓN DE LA INDUSTRIA PETROLERA

Ceferino Steimbreger⁽¹⁾*, Mónica Zalazar⁽¹⁾

⁽¹⁾ Facultad de Ingeniería, UNCo, Buenos Aires 1400 (8300), Neuquén, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): cefesteim@gmail.com

1. RESUMEN

La perforación de pozos para la extracción de gas y petróleo se realiza por medio de barras unidas entre sí, y a otras herramientas, como el trépano. Durante el servicio pueden ocurrir aprisionamientos de los componentes que demandan maniobras de liberación del conjunto. Estas tareas sobrecargan los elementos de la sarta desde el punto de vista tensional y de desgaste. La falla suele localizarse en las uniones roscadas (pin del "tool joint"), debido a los concentradores de tensiones introducidos en el mecanizado y a los sobretorques conferidos durante el armado. En el presente trabajo, se realizó un análisis de falla de una barra de perforación "heavy weight" que fracturó en servicio bajo solicitaciones muy inferiores a las críticas para la rotura. La falla ocurrió a aproximadamente 230 mm del hombro de la rosca, según se aprecia en la Figura 1. Se observa deformación plástica macroscópica (acuellamiento) en el extremo fracturado de la barra, y desgaste severo en la transición con el tool joint. En relación con esto último, se muestra esquemáticamente la geometría de referencia de la barra según la norma API RP 7G/2 [1], destacándose la variación geométrica del componente que falló.



Figura 1. Zona de fractura y geometría de referencia s/ API RP 7G/2 [1].

La información sobre la operación al momento de la rotura indicó que, tanto el cuerpo de la barra como las conexiones, se encontraban operando en forma segura desde el punto de vista teórico. Debido a ello, se procedió con el estudio del material en la zona de la falla. Se detectó una microestructura principalmente martensítica, sin revenir (véase Figura 2a), lo cual concuerda con la dureza elevada medida (533 HV1). En general, se prefiere una microestructura de martensita revenida debido a la combinación de resistencia a tracción y tenacidad [2]. Sin embargo, esta diferencia no explica directamente el tipo de falla encontrado en la barra, la cual mostró acuellamiento significativo, estricción en el espesor y desgaste severo en el tool joint.

A nivel microscópico, la fractura presentó un aspecto dúctil, con una clara orientación de las cavidades, según se muestra en la Figura 2b.

A raíz de la incompatibilidad entre el comportamiento mecánico del componente y las características del daño, se procedió a analizar el material lejos de la falla. La Figura 3a ilustra la microestructura de martensita revenida encontrada en el extremo de la rosca. Adicionalmente, se detectó una disminución de dureza desde el plano de fractura hacia ambos lados del componente. Esta transición de microestructuras permitió descartar fallas asociadas al material, como un tratamiento térmico incorrecto, y condujo a la hipótesis de un calentamiento localizado por encima de la temperatura de austenización. Ello justificaría la presencia de martensita sin revenir



y durezas altas. También explicaría el comportamiento dúctil de la barra, dado que a temperaturas elevadas la ductilidad de los aceros aumenta.

Debido a que la falla ocurrió a baja profundidad, es probable que el aumento de temperatura haya ocurrido por deslizamiento relativo entre la barra y las paredes del pozo durante la rotación en las maniobras de liberación. La fricción aumenta en ausencia de fluido (reflujo en el anular), y si el contacto es sostenido, el calentamiento puede generar temperaturas muy altas en el acero [3]. Este fenómeno fue observado en barras de perforación, y se conoce como "heat checking" [2-4]. Cabe mencionar, que la inspección del interior de la barra permitió constatar un aumento de temperatura en la zona de la falla; se observó ampollado con visible remoción del recubrimiento interior de alta temperatura en las zonas asociadas a las mayores durezas.

Adicionalmente, se observaron fisuras en la región desgastada, de acuerdo con lo exhibido en la Figura 3b.

Por lo expuesto, se concluye que la fricción generada durante las tareas de liberación de la sarta condujo a temperaturas por encima de la austenización del acero. Ello aceleró la generación de daño por desgaste y dio lugar a la fractura dúctil de la barra por debajo de las condiciones normales de operación.



Figura 2. (a) Martensita sin revenir próxima a la fractura. (b) Superficie de fractura.



Figura 3. (a) Martensita revenida en el pin. (b) Fisuras encontradas en la zona desgastada.

2. REFERENCIAS

1. ANSI/API Recommended Practice 7G/2 - Recommended practice for Inspection and Classification of used Drill Stem Elements, American Petroleum Institute, 2015.

2. Hehn et al., Catastrophic drillstring failures caused by downhole friction heating- an increasing trend. SPE 105026. SPE/IADC Drilling Conference. Amsterdam, The Netherlands, 20–22 February 2007.

3. Jellison MJ. et al. Shale play drilling challenges: Case histories and lessons learned. SPE/IADC 163447. SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition. Amsterdam, The Netherlands, 5-7 March 2013.

4. Jellison MJ. et al. Severe downhole frictional heating driving increase in drillstring failures. SPE 107646. SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Buenos Aires, 15-18 April 2007.



C

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Ceferino Steimbreger^(1, 2)*, Nenad Gubeljak⁽³⁾, Tomaž Vuherer⁽³⁾, Norbert Enzinger⁽⁴⁾, Wolfgang Ernst⁽⁵⁾, Mirco Chapetti⁽¹⁾

⁽¹⁾ LABMEX, INTEMA (Institute for Material Science and Technology), CONICET - University of Mar del Plata, J.B. Justo 4302 (B7608FDQ), Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾ National University of Comahue, Faculty of Engineering, Buenos Aires 1400 (8300), Neuquén, Argentina
 ⁽³⁾ University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Smetanova 17 (2000), Maribor, Slovenia
 ⁽⁴⁾ Graz University of Technology, Institute for Materials Science and Welding, Kopernikusg. 24 (8010), Graz, Austria
 ⁽⁵⁾ voestalpine Stahl GmbH, Linz, Austria

*Corresponding Author: cefesteim@gmail.com

1. RESUMEN

Advances in steel manufacturing promoted the use of high-strength steel (HSS) and ultra-high strength steel (UHSS) in many industrial components, including bridges, cranes, offshore structures, oil pipelines and automotive parts. The carrying load capacity could be efficiently increased, with reduced cross-section and minimum weight. Considering that most structures need to be joined, welding procedures are a main concern in mechanical design of HSS elements. Particularly in construction codes and design documents, it is generally assumed that fatigue strength of as-welded joints is independent of the static strength of the base material (BM). However, cyclically loaded as-welded components with high quality welds or post-weld treated joints could experience benefits from the use of stronger steels [1].

The present work analyses the fatigue behaviour of ultra-high strength steel butt-welded joints, by means of experimental testing and a fracture mechanics approach. Sheets of steel S960MC and S960QL were joined with different welding techniques: Gas Metal Arc Welding (GMAW), Laser Hybrid Welding (LHW) and Electron Beam Welding (EBW). Figure 1 presents weld cross-sections resulting from each welding procedure in the case of steel S960MC.



Figure 1: Weld profile for finite element model. (a) LHW. (b) EBW. © GMAW.

Fatigue tests were performed with a stress ratio R = 0.1, under four points bending loading. All specimens exhibited fatigue crack initiation and subsequent propagation from the weld toe area, near the heat affected zone (HAZ). Different S-N curves were obtained for the different welding procedures, which can be observed in the log-log diagram from Figure 2a. No clear difference between S960MC and S960QL welds was detected. However, a significant decrease in fatigue strength around 60% could be distinguished in LHW joints compared to base material S960MC. EBW unions showed slightly higher fatigue resistance than their counterpart, and longer fatigue lives for higher nominal stresses, whereas joints manufactured with GMAW exhibited the highest fatigue strength, with a ca. 20% decrease compared to standard specimens made of S960MC. In the latter case, slope is similar to that of the BM. These results confirm the deleterious effect of

any fusion welding procedure on fatigue performance. Despite this, differences between the three welding processes were not expected to be large, because they are all butt-welds tested under the same loading scheme. IIW recommendations [2] set a fatigue strength of FAT 90 as the maximum value that can be claimed for an as-welded butt joint with reinforcement, at 2 million cycles with 95% probability of survival. If a thinness effect is considered [2] for the 8 mm thick plate, a strength of FAT 113 can be calculated. This curve is shown in Figure 2a with a slope m = 3, laying below all experimental data. Results for LHW may suit well to this definition, but it is very conservative for EBW and GMAW joints. In these cases, fatigue resistance is even higher than recommended FAT 140, which is obtained for a transversely loaded butt-weld ground flush to plate, corrected by thickness effect (FAT $112 \cdot (25/8)^{0.2} = FAT 140$). Curves given by FAT 200 with a slope of 3.5 and FAT 300 with a slope of 5 better describe the fatigue behaviour of EBW and GMAW specimens, respectively.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

The Resistance Curve methodology was employed to assess the effect of microstructure, defect size, hardness, and joint geometry resulting from each technique. Fatigue predictions are shown in Figure 2b, together with experimental results for S960MC. Outcomes conservatively describe the fatigue behaviour of each configuration and highlight the relative influence of all factors considered in the assessment. Weld profile cannot solely explain the differences between S-N curves because there is also an influence of weld defects, like undercuts and underfills, on initial crack length. Welds made with GMAW showed high quality profile with smaller defects, which enhanced the fatigue strength. Additionally, metallurgical effects may have contributed to early crack propagation, giving a tilted crack with a lower stress intensity factor along crack path. Residual stresses were not considered in this work, but the methodology can describe their effect on fatigue behaviour, which is subject of a future work from the authors.



Figure 2: Nominal stress range vs. cycles to failure plots. (a) Log-log scale with standard FAT curves from IIW recommendations [2]. (b) Fatigue strength predictions for S960MC.

2. REFERENCIAS

1. Remes, H., Gallo, P., Jelovica, J., Romanoff, J., & Lehto, P. (2020). Fatigue strength modelling of high-performing welded joints. International Journal of Fatigue, 135, 105555.

2. AF. Hobbacher. Recommendations for Fatigue Design of Welded Joints and Components, 2nd ed., Springer Int. Pub., 2016.



LOCALIZACIÓN DE EMISION ACÚSTICA COMO HERRAMIENTA PARA EL MONITOREO DE FRACTURAS EN ROCAS

Alejandra Vesga-Ramírez^(1,2)*, M. Eduardo Zitto³, Dino Filipussi^(1,4), Emilio Camilion⁵, Rosa Piotrkowski^(3,6), Martín Gómez^(1,2)

⁽¹⁾ Grupo de Ondas Elásticas, ICES, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, ARGENTINA
 ⁽²⁾ Grupo de Emisión Acústica, FRD, Universidad Tecnológica Nacional, ARGENTINA
 ⁽³⁾ Departamento de Matemática, FIUBA, Universidad de Buenos Aires, ARGENTINA
 ⁽⁴⁾ Departamento de Física, ECyT-UNSAM, Universidad Nacional de San Martín, ARGENTINA
 ⁽⁵⁾ YPF-Tecnología, La Plata, ARGENTINA
 ⁽⁶⁾ ITECA UNSAM-CONICET, Centro de Matemática Aplicada, ECyT-UNSAM, Universidad Nacional de San Martín, ARGENTINA

* alejandravesga@cnea.gov.ar

1. RESUMEN

Los eventos de Emisión Acústica (EA) también denominada microsismica de alta frecuencia son generados en forma de ondas elásticas cuando un material está sujeto a tensión. Estas ondas son producidas por un mecanismo, denominado fuente de EA, activado al recibir alguna clase de energía. Este fenómeno ha proporcionado la base de un método que permite detectar áreas de micro fisuras y macro fisuración o zonas de alto estrés en el material sin conocer las propiedades mecánicas o el estado de tensiones. Comparado con otras técnicas de ensavos no destructivos, la técnica de detección de EA puede determinar la posición de las fracturas o el monitoreo de una estructura entera sin recurrir al daño de esta. En geología, este fenómeno puede utilizarse para estudiar y evaluar fallas, volcanes o grandes estructuras construidas por el hombre como túneles de minas y obras civiles bajo tierra. Por este motivo, es de interés desarrollar métodos y sistemas que se puedan implementar para obtener indicios de situaciones anómalas. En este trabajo, se presentan los resultados de la localización 3D de fuentes de EA basado en el Algoritmo Simulated Annealing (SA) para muestras de roca tipo basalto. Estas fueron extraídas del volcán Peteroa, provincia de Mendoza, Argentina, y se construyeron probetas con un diámetro de 38 mm y 85 mm de largo. Las rocas mostraron una textura porfíritica muy fina con fenocristales de feldespato, plagiocasa, labradorita, augita de menos de 1 mm. El algoritmo para el análisis de las señales se implementó a partir del registro de los tiempos de arribo de las ondas P de la EA, y del análisis de las velocidades de propagación de esas ondas en distintas direcciones. El algoritmo SA hace una optimización aleatoria y global buscando minimizar el error.

Inicialmente se utilizó como excitación externa sobre la superficie una fuente localizada tipo Hsu-Nilsen (HN) y se midieron las ondas elásticas propagadas en la probeta con 6 sensores de EA adecuadamente distribuidos sobre la superficie de la roca. Los resultados de la localización 3D con el algoritmo SA fueron comparados con las posiciones reales de las fuentes HN y la precisión alcanzada fue del 5%. Luego se sometieron las probetas de roca a tensión cerca de la rotura con el objetivo de monitorear el daño y realizar un mapeo de las microfracturas. Para evitar los efectos del ruido o de eventos espurios que dificultaban la identificación del arribo de la onda P, se utilizó una novedosa técnica aplicando el criterio de información Akaike (AIC) sobre los modos obtenidos mediante la Descomposición Empírica en Modos por conjuntos (EEMD). La mayor fuente de error provino de la velocidad de propagación de la onda P debido a la heterogeneidad y anisotropía de las muestras.



2. REFERENCIAS

1. Liu, X., Liu, Z., Li, X., Gong, F., & Du, K. (2020). Experimental study on the effect of strain rate on rock acoustic emission characteristics. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 133.

2. Zhou, W., Wang, L., Guan, L., Guo, Q., Cui, S., & Yu, B. (2015). Microseismic event location using an inverse method of joint P–S phase arrival difference and P-wave arrival difference in a borehole system. Journal of Geophysics and Engineering 12.2: 220-226.

3. Niu, Y., Zhou, X. P., & Berto, F (2020). Evaluation of fracture mode classification in flawed red sandstone under uniaxial compression. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 107.

4. Henderson, D., Jacobson, S. H., & Johnson, A. W. (2020). The theory and practice of Simulated Annealing. Handbook of metaheuristics. Springer, Boston, Ma, 287-319.

5. He, T., Pan, Q., Liu, Y., Liu, X., & Hu, D. (2012). Near-field beamforming analysis for acoustic emission source localization. Ultrasonics, 52.5



ESTUDIO DEL PROCESAMIENTO DE PIEZAS CERÁMICAS POROSAS BASADO EN LA IMPRESIÓN 3D POR SINTERIZACIÓN SELECTIVA POR LÁSER

Yuk Ming X. Hung Hung⁽¹⁾, Mariano H. Talou^{(1)*}, M. Andrea Camerucci⁽¹⁾

⁽¹⁾ División Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET-UNMdP, Av. Colón 10850, B7606BWV Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): mtalou@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Según la norma ASTM, la fabricación o manufactura aditiva (AM, por sus siglas en inglés), comúnmente conocida como impresión 3D, se puede definir como la materialización de un objeto, el cual es previamente diseñado tridimensionalmente con herramientas CAD (modelo 3D), a través del proceso de unión de los materiales constituyentes capa por capa y de forma sucesiva (en contraposición a la manufactura sustractiva y formativa), utilizando métodos de deposición controlados digitalmente. Muchas de estas técnicas han sido comercializadas para la fabricación de piezas con formas complejas basadas en polímeros o metales; sin embargo, se ha avanzado de forma menos vertiginosa en el desarrollo de componentes cerámicos de calidad a partir del uso de esta tecnología, constituyendo hoy en día un área de estudio relevante en el contexto mundial [1–3].

La sinterización selectiva por láser (SLS) es una técnica de AM en la cual un láser, que actúa como fuente de energía térmica, calienta selectivamente regiones de un lecho de polvo. El proceso de impresión 3D por SLS comienza con la distribución de una fina capa de material en polvo sobre la plataforma de construcción, luego la energía del láser inscribe la sección transversal de la pieza por sinterización (o fusión parcial) del polvo y, a continuación, se distribuye otra capa de polvo sobre la anterior, repitiéndose estos pasos hasta que la pieza es completada. Las piezas producidas por SLS se ven afectadas por una serie de factores asociados principalmente con el material de alimentación y su interacción con el láser. Asimismo, parámetros de impresión como la potencia del láser, la velocidad de barrido del láser, el espaciamiento del barrido y el espesor de la capa deben ser controlados cuidadosamente para garantizar la impresión adecuada de las piezas [4]. En el caso de componentes cerámicos, como la manufactura aditiva directa requiere del uso de un láser de muy alta potencia para generar temperaturas lo suficientemente elevadas, así como de tiempos de exposición muy prolongados para desencadenar el proceso de sinterización, la densificación local del polvo cerámico no ocurre fácilmente. Además, los esfuerzos térmicos inducidos durante la impresión asociados a las elevadas velocidades de calentamiento y enfriamiento conducen, en general, a la generación de fisuras en los cuerpos sinterizados debido a la pobre resistencia frente al choque térmico que presentan muchos de los cerámicos. Por lo tanto, se suelen aplicar técnicas indirectas, en las cuales se emplean sistemas ligantes orgánicos, basados principalmente en polímeros, para unir las partículas cerámicas durante el proceso de impresión 3D y obtener así la pieza en verde. Seguidamente esta pieza en verde se debe calentar cuidadosamente para eliminar este ligante (proceso de calcinación, también denominado 'debinding') y se sinteriza para obtener el producto cerámico final [5,6].

En este trabajo se estudió el procesamiento de piezas cerámicas porosas basado en la impresión 3D por sinterización selectiva por láser indirecta (i-SLS) de un novedoso sistema de alimentación, el cual consistió en gránulos de alúmina-grafito-poliamida (PA612) obtenidos mediante una técnica poco utilizada para la obtención de polvos denominada separación de fases inducida térmicamente (TIPS). Esta técnica involucra la disolución del polímero en un solvente



MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

adecuado por calentamiento, seguida de la precipitación del polímero inducida por el enfriamiento controlado de la solución [7].Los gránulos obtenidos, denominados (Al₂O₃-MG)-PA612, fueron caracterizados mediante ensavos de absorción de luz visible en modo reflectancia difusa, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopía por dispersión de energía (EDS), análisis termogravimétricos en atmósfera de aire, calorimetría diferencial de barrido (DSC) en atmósfera de N₂ y ensayos de picnometría. Para la impresión 3D por i-SLS se empleó una impresora 3D SLS comercial, equipada con un láser de diodo azul (con una longitud de onda de 445 nm) de 2,3 W de potencia. Las condiciones de impresión fueron determinadas mediante un diseño de experimentos, de tres factores (velocidad de barrido del láser, espaciamiento del barrido y espesor de la capa) con cinco niveles y evaluando como respuestas la integridad de la pieza en verde y la exactitud dimensional. Bajo las condiciones de impresión óptimas, se imprimieron discos con diferentes estructuras porosas, los cuales fueron caracterizados mediante SEM-EDS y mediciones dimensionales utilizando un calibre. Las estructuras impresas fueron sometidas a un proceso de calcinación en aire hasta 1200 °C, previamente diseñado para eliminar cuidadosamente el ligante y el micrografito; y, posteriormente, sinterizadas a 1580 °C durante 2 horas con el fin de obtener el producto cerámico final. Las piezas sinterizadas se caracterizaron por mediciones de densidad y porosidad aparente utilizando el método de Arquímedes, contracción, pérdida por calcinación y SEM. A partir del control de los parámetros de impresión, se lograron imprimir estructuras con geometría y porosidad controlada (Figura 1a), mientras que las piezas sinterizadas mostraron buena integridad estructural (Figura 1b) con una porosidad aparente de 61±2% y una microestructura de granos equiaxiales con un tamaño de 2,0 \pm 0,7 µm.



Figura 1. Estructura porosa obtenida por i-SLS utilizando como material de alimentación los gránulos de (Al₂O₃-MG)-PA612 obtenidos vía TIPS: (a) Pieza en verde (compuesto cerámico-polímero); y, (b) Pieza sinterizada (cerámico).

2. REFERENCIAS

1. ISO/ASTM 52900:2015. Additive manufacturing - General principles - Terminology. ASTM International. 2015.

2. Lee J-Y, An J, Chua CK. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. Appl Mater Today. 2017;7:12033. 3. Tofail SAM, Koumoulos EP, Bandyopadhyay A, Bose S, O'Donoghue L, Charitidis C. Additive manufacturing: Scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. Mater Today. 2017;21(1):22–37.

4. Chen Z, Li Z, Li J, Liu C, Lao C, Fu Y, et al. 3D printing of ceramics: A review. J Eur Ceram Soc. 2019;39(4):661-87.

5. Shahzad K, Deckers J, Kruth JP, Vleugels J. Additive manufacturing of alumina parts by indirect selective laser sintering and post processing. J Mater Process Technol. 2013;213(9):1484–94.

6. Shahzad K, Deckers J, Zhang Z, Kruth JP, Vleugels J. Additive manufacturing of zirconia parts by indirect selective laser sintering. J Eur Ceram Soc. 2014;34(1):81–9.

7. Lloyd DR, Kinzer KE, Tseng HS. Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. I. Solid-liquid phase separation. J Memb Sci. 1990;52(3):239–61.



ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL SECADO INFRARROJO EN PIEZAS DE PET RECICLADO

Gabriela Campos⁽¹⁾, Joaquin Cruces⁽¹⁾, Alejandra Costantino⁽¹⁾, Valeria Pettarin^{(1)*}

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): pettarin@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los materiales plásticos son esenciales en las sociedades modernas, provienen principalmente de recursos fósiles y según cifras provenientes del 2016 se produjeron 335 millones de toneladas solamente en ese año con miras de llegar a las 1124 toneladas en el 2050 [1]. Es por ello que el reciclado es un paso muy importante en la transición hacia una economía circular, para evitar seguir utilizando recursos fósiles y cerrar de esta forma el ciclo de producción. El PET actualmente es considerado como uno de los plásticos con mayor potencial para ser reciclado debido a sus buenas propiedades y habilidad de ser procesado por técnicas de procesamiento industriales. Sin embargo, los procesamientos a los que es sometido pueden deteriorar bastante sus propiedades, tales como la resistencia a la tracción o la estabilidad térmica [2], ya que dichas técnicas de procesamiento involucran altas temperaturas y esfuerzos de corte que junto con la presencia de humedad (por la fuerte naturaleza hidrofílica del PET) pueden acelerar la oxidación térmica del polímero, con una correspondiente pérdida del peso molecular [1, 5]. Cuando se trabaja con PET reciclado particularmente hay que tener especial cuidado ya que el exceso de humedad contenido en el material puede ser aún mayor. Se ha reportado que aumentando el grado de cristalinidad del PET se puede reducir la absorción de humedad [3] y así mejorar las propiedades del material reciclado. Sin embargo no se ha estudiado aún cómo distintos ciclos de secado pueden influir en las propiedades mecánicas finales de las piezas procesadas y en el ciclo total de reciclado (tiempo/costos). En el presente trabajo se llevó a cabo un proceso de reciclado de PET que incluyo varias etapas, a saber: recolección manual, trituración, limpieza, secado y conformado de placas mediante moldeo por compresión, con el fin de luego ser utilizadas como material de partida para obtención de piezas por termoformado. Se aplicaron dos metodologías experimentales de secado, una convencional mediante estufa utilizada ampliamente en la industria, y otra novedosa mediante rayos infrarrojos (que implicó la construcción de un horno con luz infrarroja). Se estudió su influencia en el ciclo de reciclado, en las propiedades físicas, y principalmente en las propiedades mecánicas finales de piezas de PET obtenidas tanto a partir de botellas de gaseosas de desecho como de material virgen (utilizado este último a modo comparativo). Se halló que el secado mediante tecnología infrarroja reduce el tiempo de secado en un 80%, lo cual implica una drástica reducción en el tiempo total de reciclado para todos los materiales (reciclado y virgen) reduciendo los costos del proceso, convirtiéndolo entonces en un proceso más competitivo. Además, no se hallaron diferencias significativas en las propiedades físicas, mecánicas convencionales y a la fractura del PET reciclado (Tabla 1), lo cual indica que el secado mediante tecnología infrarroja no degrada ni afecta negativamente la performance de los materiales utilizados en el presente trabajo. Este es un resultado altamente prometedor ya que la implementación de esta técnica de secado permitiría disminuir los costos de energía asociados del proceso de reciclado del PET, sin alterar sus propiedades mecánicas.



 Tabla 1. Resultados experimentales obtenidos para el material reciclado secado en estufa e infrarrojo, respectivamente.

Muestra	Cristalinidad (%)	MI (g/10min)	Módulo de Elasticidad (Gpa)	Deformación en tracción a 100°C (%)	Carga máxima en tracción. 100°C (Mpa)	Tenacidad a la fractura (Jc) (KJ/mm2)
rPET-E	30,5	56,7	7,1 ± 2,2	46,4 ± 7,1	11,5 ± 3,0	357,1 ± 29,2
rPET-IR	31,2	56,3	7,0 ± 2,1 / 9,2 ± 2,8	42,9 ± 3,3	10,7 ± 1,6	237,0 ± 81,5

2. REFERENCIAS

1. Eriksen MK, Christiansen JD, Daugaard AE, Astrup TF (2019) Closing the loop for PET, PE and PP waste from households: Influence of material properties and product design for plastic recycling. Waste Management 96:75–85. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.005

2. Makkam S, Harnnarongchai W (2014) Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Reactive Extrusion. Energy Procedia 56:547–553. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.191

3. Negoro T, Thodsaratpreeyakul W, Takada Y, et al (2016) Role of Crystallinity on Moisture Absorption and Mechanical Performance of Recycled PET Compounds. Energy Procedia 89:323–327. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.05.042

4. Hopewell J, Dvorak R, Kosior E (2009) Plastics recycling: challenges and opportunities. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 364:2115–2126. https://doi.org/10.1098/rstb.2008.03113. Allen, H.G., Analysis and Design of Structural Sandwich Panels. Pergamon Press, Oxford, 1969.

5. Wu H, Lv S, He Y, Qu J-P (2019) The study of the thermomechanical degradation and mechanical properties of PET recycled by industrial-scale elongational processing. Polymer Testing 77:105882. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.04.029

MICROESFERAS MODIFICADAS CON PERI-XANTENOXANTENO (PXX) PARA SU USO EN SISTEMAS MICROFLUIDICOS FOTOCATALÍTICOS

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Sofía López ^{(1)*}, Cristian De Luca ⁽²⁾; Laura Maggini⁽²⁾; Davide Bonifazi⁽²⁾; Martín G.Bellino⁽³⁾; Cristina E. Hoppe ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina.

⁽²⁾ Instituto de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad de Viena, Austria. Vienna, Austria. ⁽³⁾ Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA-CONICET), San Martín, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): sofialopez@live.com.ar

1. RESUMEN

La microfluídica es una disciplina relativamente nueva, que comprende la ciencia y la tecnología de manipulación de fluidos en dispositivos artificiales, donde los canales, válvulas y orificios tienen diámetros menores al milímetro, y los volúmenes involucrados son menores al microlitro[1].Una subcategoría es denominada "microfluidica de microesferas", la cual se basa en generar y manipular microesferas discretas a través de fluidos inmiscibles entre sí dentro de microcanales [2]. La síntesis controlada de microesferas poliméricas es una de las operaciones más importantes y de mayor impacto que puede llevarse a cabo en un dispositivo. Presenta gran versatilidad para el diseño y fabricación de sistemas fotocatalíticos, vehiculización, administración y/o crecimiento de células, medicamentos y biomoléculas [3,4,5]. Por otro lado, el peri -xantenoxanteno (PXX), es un cromóforo simple y económico que actúa como fotocatalizador. Su estado excitado altamente reductor permite la activación de una amplia gama de sustratos, lo que desencadena reacciones radicalarias [6]. Por lo tanto la funcionalización de microesferas de tamaño controlado con este tipo de cromóforos, resulta atractiva en el diseño de catalizadores soportados con aplicaciones en química fina. Estos catalizadores soportados pueden incluirse en dispositivos microfluidicos (chips) para producir sistemas catalíticos aptos para llevar a cabo reacciones orgánicas en un microflujo continuo. Una de las mayores ventajas de estos sistemas es la capacidad de reciclado del fotocatalizador. En este trabajo se plantea la obtención de microesferas de poli (dimetilsiloxano) (PDMS) entrecruzado (elastómero de silicona) y la modificación química de su superficie con PXX para utilizarlo en fotocatálisis dentro de un chip de microfluidica.

La generación de las microesferas también se llevó a cabo utilizando un sistema microfluidico, tal como se muestra en la Figura 1. La fase continua utilizada fue polivinilalcohol (PVA) 3%P/V, mientras que la fase discontinua es una solución formada por los precursores químicos de un elastómero de silicona (Sylgard[™] 184, Dow) al 5% P/V en diclorometano. El coflujo de ambas soluciones genera gotas que son colectadas en una solución de PVA al 3% P/V y que se transforman en microesferas del elastómero por entrecruzamiento. Dicho entrecruzamiento se produce por calentamiento en dos etapas, a 40°C y luego a 80 °C, durante un período de agitación posterior y ocurre simultáneamente con la evaporación del diclorometano.



Figura 1. Esquema del dispositivo utilizado para la generación de las microgotas, modificado de Sung-Wook Choi y colaboradores [7].

Se evaluó la forma, estabilidad y distribución de tamaños de las microesferas obtenidas a través de microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM). La superficie de las microesferas fue modificada con el PXX utilizando APTES como linker.

Se obtuvieron microesferas estables de PDMS, de tamaño próximo a 97,4 +/- 21,6 μ m. Las microesferas mostraron estabilidad de forma y estructural frente a los lavados con agua desionizada a 80°C y centrifugación a 5000 rpm por 5 minutos, y un cierto nivel de porosidad asociado al proceso simultáneo de curado y evaporación del solvente.

La siguiente etapa del trabajo se enfocará en caracterizar la porosidad de las microesferas mediante la técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la caracterización de la modificación superficial mediante espectroscopía UV-Vis y Termogravimetría (TGA). También se evaluará la reciclabilidad de las mismas, de gran interés en el área de la síntesis orgánica debido a la dificultad que presenta la recuperación del fotocataliazador. Posteriormente, se estudiará la deshalogenación de 4-Bromoacetofenona en presencia de luz azul LED utilizando a las microesferas modificadas como fotocatalizadores. Dicha reacción se realizará dentro y fuera de un chip de microfluidica. Finalmente, la conversión de la reacción se obtendrá mediante Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Se busca que la estrategia planteada permita obtener un dispositivo que pueda utilizarse para evaluar la factibilidad y eficiencia fotocatalítica del PXX soportado en diferentes reacciones orgánicas de interés.

Los autores agradecen la financiación de la Unión Europea (proyecto RISE "VIT", Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 101008237, Horizon 2020 Programme), de la ANPCyT (Proyecto PICT18-2309), de la UNMdP (Proyecto 15/G592) y del CONICET (PIP 0594).

2. REFERENCIAS

1. Whitesides, G. M. The Origins and the Future of Microfluidics. Nature 2006, 442 (7101), 368-373.

2. Luoran Shang, Yao Cheng, and Yuanjin Zhao. Emerging Droplet Microfluidics. Chem. Rev. 2017, 117, 7964-8040.

3. Kupikowska-Stobba, B.; Lewińska, D. Polymer Microcapsules and Microbeads as Cell Carriers for in Vivo Biomedical Applications. Biomater. Sci. 2020, 8 (6), 1536–1574.

7. Sung-Wook Choi, In Woo Cheong, Jung-Hyun Kim, Younan Xia. Preparation of uniform microspheres using a simple fluidic device and their crystallization into close-packed lattices, 2009. Small, 5, No. 4, 454–459

^{4.} Liu, H.; Singh, R. P.; Zhang, Z.; Han, X.; Liu, Y.; Hu, L. Microfluidic Assembly: An Innovative Tool for the Encapsulation, Protection, and Controlled Release of Nutraceuticals. J. Agric. Food Chem. 2021, 69 (10), 2936–2949.

^{5.} Suqi Zhanga, Jie Zhanga, Jian Sunb, Zhiyong Tang. Capillary microphotoreactor packed with TiO₂-coated glass beads: An efficient tool for photocatalytic reaction. Chemical Engineering and Processing 2019, S0255-2701(19)30429-5.

^{6.} Cristofer Pezzetta, Andrea Folli, Oliwia Matuszewska, damien murphy, Roberto WM Davidson, Davide Bonifazi. perixantenoxanteno (PXX): un fotocatalizador orgánico versátil en síntesis organica. Adv. Synth. Catal. 2021, 363, 4740–4753.



MICROESTRUCTURA Y TEXTURA DE BARRAS DE ACERO MARTENSÍTICO MS1 OBTENIDAS POR IMPRESIÓN 3D

Adrian Dünky⁽¹⁾, Raúl Bolmaro⁽²⁾, Daniel Frana⁽³⁾, Martina Avalos^{(2)*}

⁽¹⁾Laboratorio de Manufactura Aditiva. Departamento de Validación de Equipos y Componentes. Región Centro Litoral. INTI. Rafaela, Santa Fe, Argentina

⁽²⁾ Instituto de Física Rosario, Laboratorio de Microscopía Electrónica CCT Rosario CONICET – UNR, Santa Fe, Argentina.
⁽³⁾ ACDICAR. Asociación Civil para el Desarrollo y la Innovación Competitiva Agencia Rafaela.Santa Fe, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): avalos@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

Entre las actuales formas de producción de piezas metálicas no hay dudas de que la Manufactura aditiva (AM) se presenta como revolucionaria, va que permite obtener casi cualquier geometría con mínima pérdida de material. En la actualidad existen diferentes tecnologías de AM: en este trabajo se utiliza la denominada Fusión por Laser en Cama de Polvo (LPBF), una de las más difundidas y versátiles del mercado. Su forma de producción, un proceso de fabricación capa por capa, no solo hace posible la impresión de piezas en su forma final minimizando las etapas de post ensamblado si no que da origen a microestructuras desconocidas, cuyo potencial aún está siendo evaluado [1]. Un aspecto interesante en este tipo de tecnología, es la cantidad de parámetros a controlar y cómo cada uno de ellos impacta en la microestructura y textura de la pieza final. En muchos casos, la combinación óptima de parámetros depende básicamente de la forma final de la pieza y de la dirección de fabricación de la misma. En este trabajo se analiza la microestructura y textura resultante en dos barras, una de sección cuadrada y la otra de sección circular, fabricadas por AM. El objetivo es comprender cómo impacta la diferencia en la sección en la microtextura y propiedades de la pieza. Como cualquier método de producción, es fundamental la información disponible para diseñar las piezas con el requerimiento solicitado. En este sentido la técnica de Difracción por electrones retrodispersados, más conocida como EBSD, ha tenido un rol muy importante en el desarrollo de la manufactura aditiva, haciendo posible estudios simultáneos que comprenden desde la textura y la distribución de fases hasta la estructura de granos, propiedades de bordes y deformación en zonas muy localizadas [2]. En este estudio se caracterizaron barras fabricadas a partir de polvos de Maraging Steel MS1 cuya composición química sigue los estándares de la clasificación US 18% Ni Maraging 300 o la Europea 1.2709, utilizando una impresora de tecnología LPBF EOS M290 perteneciente al Laboratorio de Manufactura Aditiva.INTI [3]. Para los estudios de caracterización se utilizó un SEM FEG QUANTA 200 equipado con EBSD TSL EDAX. La Figura 1 muestra la microtextura resultante en ambas barras, en un corte perpendicular a la BD (building direction). La diferencia en morfología y distribución de orientaciones es evidente. Se analizarán las propiedades de estas barras en relación a la microtextura así como su evolución al ser sometidas a tratamientos térmicos. Se espera que lo datos obtenidos puedan ser correlacionados con los parámetros de control de entrada del proceso de impresión de las piezas para adecuar la microestructura resultante a los diferentes requerimientos de la pieza final.



Figura 1. EMapas de IPF (Figura de Polos Inversa) + IQ (calidad de imagen) de la sección BD de dos barras de sección cuadrada (a) y circular (b) obtenidas por fusión por láser en cama de polvos de Ms1.

2. REFERENCIAS

1. Dirk Herzog, Vanessa Seyda, Eric Wycisk , Claus Emmelmann, Additive manufacturing of metals, Acta Materialia 117 (2016) 371 - 392

2. Using EBSD to Improve the Material Properties of Additive Manufactured Metals. Application Note – EBSD, www. edax.com 3. Convenio de cooperación CONICET - ACDICAR Pr4133.

COMPORTAMIENTO COLOIDAL Y REOLÓGICO DE SUSPENSIONES ACUOSAS DE METAZIRCONATO DE LITIO MONOCLÍNICO.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Nicolás Gabriel Orsetti ^(1,2)*, Juan Pablo Yasnó ^(1,2), Martina Gamba ^(1,2), Gabriel Lorenzo ^(3,4), Gustavo Suárez ^(1,2)

⁽¹⁾ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), Buenos Aires, Argentina.

(4) Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Buenos Aires,

Argentina

*Correo Electrónico (Nicolás G. Orsetti): norsetti@cetmic.unlp.edu.ar / norsetti@quimica.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

El metazirconato de litio monoclínico (m-Li₂ZrO₃) es un material cerámico con múltiples aplicaciones energéticas y podría cumplir un rol fundamental en el camino hacia una matriz energética sin emisiones de CO₂[1]. Entre sus usos más estudiados en la actualidad, este material ha sido implementado como nano-recubrimiento de electrodos y electrolitos sólidos, tanto en baterías de ion-Li como en baterías de Li de estado sólido. El m-Li₂ZrO₃ podría mitigar la generación de interfases resistivas entre los electrodos y el electrolito, reducir la formación de dendritas anódicas, aumentar la ciclabilidad de la batería y mejorar su rendimiento electroquímico [1]. El objetivo de este trabajo fue estudiar el comportamiento coloidal de suspensiones acuosas de m-Li₂ZrO₃ preparadas mediante un tratamiento mecánico de alta energía, para obtener piezas de elevada densidad mediante la técnica de colado en moldes de yeso (slip casting). El trabajo se centró en la optimización de las variables de procesamiento coloidal, como el tiempo de molienda, la concentración de dispersante y el contenido de sólidos en suspensión, analizando las distribuciones de tamaño de partícula y las curvas de viscosidad en estado estacionario de las suspensiones. Las muestras de m-Li₂ZrO₃ puro fueron sintetizadas a partir de la reacción en estado sólido entre Li₂CO₃ y m-ZrO₂, mediante un procedimiento experimental desarrollado en nuestro grupo de investigación [2,3]. A partir del polvo obtenido, se prepararon suspensiones de m-Li₂ZrO₃ en medio acuoso alcalino, adicionando un dispersante comercial basado en polimetacrilato de amonio (Dolapix CE64) y ajustando el pH entre 9-10. De forma secuencial, en un recipiente se adicionó agua destilada, con el pH ajustado, el dispersante y por último m-Li, ZrO₃ en polvo. La adición del polvo se realizó con asistencia de un sonicador de punta y agitación magnética. Finalmente, las mezclas se molieron en un molino planetario de alta energía (Fritsch Pulverisette 7-PL), utilizando esferas de ZrO₂ de 5 mm, a 800 rpm. Para determinar la concentración óptima de dispersante y el contenido máximo de solidos en suspensión, se prepararon suspensiones con 1,0 a 10,0 % en peso respecto al sólido (% p/s) de Dolapix CE64 y con 41 a 74 % p/p de m-Li₂ZrO₃. El seguimiento del proceso de molienda se realizó tomando muestras a distintos tiempos y determinando el tamaño medio de partícula con un analizador por dispersión dinámica de la luz (DLS, Brookhaven, NanoBrook 90Plus). Se determinó como punto final de molienda de las suspensiones al tiempo en el cual se alcanzó el menor tamaño de partícula. Las curvas de flujo en estado estacionario de las suspensiones, a distintos tiempos de molienda, fueron determinadas en el rango de velocidades de deformación (q) entre 1-1000 seg⁻¹, empleando un viscosímetro rotacional (Haake Viscotester, Vt550), por medio de las geometrías de cilindros doble-gap y cilindros concéntricos, a 25 °C. Las medidas de esfuerzo (τ) y viscosidad aparente (η) se tomaron tan pronto se alcanzó la condición de estado estacionario en cada valor de g, incrementado este valor de a pasos constantes dentro del rango de trabajo mencionado.

A partir de las suspensiones de m-Li₂ZrO₃ se conformaron discos circulares slip-casting. Los discos consolidados se retiraron del molde luego de 72 horas de secado a temperatura ambiente, y se secaron en la estufa durante 24 horas más a 110 °C. Las piezas en verde se sinterizaron a 1200 °C, durante 12 horas. Se utilizaron dos rampas de calentamiento, la primera de 2 °C/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C, y la segunda de 5 °C/min desde 700 °C hasta la temperatura final. Las densidades de las piezas en verde y sinterizadas se determinaron por el método de Arquímedes usando kerosene como fluido de inmersión. Como resultado, el análisis del tamaño de partícula vs. tiempo de molienda determinó que al incrementarse la concentración de dispersante se obtuvieron tamaños de partícula inferiores y a tiempos más cortos. Partiendo de una suspensión con 45% p/p de m-Li₂ZrO₃ en agua y 10% p/s de Dolapix CE64, se logró un valor D50 de 641 ± 9 nm, luego de 30 minutos de molienda. En contraste, para las suspensiones con 3, 5 y 7% p/s de dispersante se lograron valores de D50 de 793 \pm 18, 724 \pm 12 y 670 \pm 15 nm, respectivamente, luego de 40 minutos de molienda. Posteriormente, al incrementar el contenido de sólidos hasta 63% p/p, y adicionando 10% p/s de Dolapix CE64, el D50 disminuyó hasta un mínimo de 501 \pm 4 nm, luego de 30 minutos de molienda. Todas las curvas presentaron distribuciones de tamaño de partícula mono modales. Por otra parte, los ensayos reológicos determinaron que todas las suspensiones de m-Li₂ZrO₃ en agua presentaron un comportamiento pseudoplástico que se ajustó satisfactoriamente al modelo de la ley de la potencia de Ostwald-de-Waele (n=K.gn-1). A partir de suspensiones con 45% p/p de m-Li₂ZrO₃ en agua se observó que el índice de consistencia (K) disminuyó con el aumento en la concentración de Dolapix Ce64. Para concentraciones 1, 3 y 10% p/s de Dolapix CE64, los valores de K fueron 0,906; 0.196 y 0.143 Pa.sn respectivamente. De esta forma, las curvas de flujo se desplazaron a menores valores de η con el aumento en la concentración de dispersante. Por otra parte, a partir de suspensiones con 10% p/s de Dolapix CE64 y cantidades crecientes de m-Li₂ZrO₃, se observó un incremento marcado en los valores de K. Para suspensiones con 45, 63 y 67% p/p de sólidos en agua, los valores de K fueron 0.143; 1.702 y 6.840 Pa.sn, respectivamente. En consecuencia, el aumento en la concentración de sólidos resultó en un aumento de la η del sistema. Suspensiones con contenidos de m-Li₂ZrO₃ mayores al 63% p/p resultaron en sistemas muy viscosos, dificultando su colado en el molde de yeso. A su vez, se observó un marcado incremento del índice de flujo (n) con la concentración de sólidos en suspensión, resultando en sistemas más pseudoplásticos. En adición, en todos los casos los parámetros K y n se incrementaron con el tiempo de molienda, resultando en sistemas más pseudoplásticos y de mayor n. Finalmente, la suspensión compuesta por 63,1% p/p de m- Li₂ZrO₃, 30,6% p/p de agua y 6,3% p/p de Dolapix CE64, y sometida a 30 minutos de molienda de alta energía, resultó en piezas con mayor densidad. A partir de esta composición, se conformaron piezas de m-Li₂ZrO₃ con densidades en verdes cercanas al 66% con respecto a la densidad teórica del material (DT), y con valores mayores al 95% DT luego del tratamiento térmico de sinterización.

MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

2. REFERENCIAS

1. N.G. Orsetti, M. Gamba, S. Gómez, J.P. Yasnó, G. Suárez, The transcendental role of lithium zirconates in the development of modern energy technologies, Ceram. Int. (2022) S0272884222000566. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.01.056.

3. J. P. Yasnó, N.G. Orsetti, M. Gamba, S. Gómez, S. Conconi, G. Suárez. Optimización de la síntesis de zirconato de litio monoclínico (m-Li2ZrO3) vía reacción en estado sólido, en: El litio en la Argentina: visiones y aportes multidisciplinarios desde la UNLP. Año 2020, pág. 104-117. ISBN: 978-987-8348-83-4.

^{2.} J.P. Yasnó, S. Conconi, A. Visintin, G. Suárez, Non-isothermal reaction mechanism and kinetic analysis for the synthesis of monoclinic lithium zirconate (m-Li2ZrO3) during solid-state reaction, J. Anal. Sci. Technol. 12 (2021) 15. DOI: 10.1186/s40543-021-00267-5.



MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

M. Laura Sandoval, Mariano H. Talou* , Carol S. Certuche-Arenas, M. Andrea Camerucci

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Colón 10850, B7606BWV Mar del Plata, Argentina

* mtalou@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La naturaleza se ha convertido en un modelo de innovación para el diseño de estructuras cerámicas porosas. En particular, la madera se considera como un candidato potencial para ser utilizado como 'template' en el procesamiento de materiales cerámicos biomórficos con estructuras micro, meso y macrocelulares debido a su particular microestructura porosa jerárquica [1,2]. El procesamiento de los cerámicos biomórficos, se caracteriza por presentar, en un orden secuencial variable, una etapa de infiltración del template (generalmente de carbono) con diferentes agentes químicos (líquidos o gaseosos), la cual también puede abarcar, en ciertos casos, el curado del agente infiltrante, y otra de pirólisis, en atmósfera controlada. El template puede actuar como un hospedaje inerte del agente infiltrante o reaccionar con él, dependiendo de la afinidad química entre ambos componentes. Así, dependiendo del agente infiltrante, del tipo de template y de las condiciones experimentales de procesamiento, entre otros factores, los cerámicos celulares biomórficos obtenidos pueden presentar composiciones variables, tanto oxídicas como no-oxídicas [3–7]. Una vía de procesamiento muy poco estudiada se basa en la infiltración bajo presión de 'templates' de madera con un polímero precerámico líquido basado en silicio, el cual, luego de un tratamiento de pirólisis en atmósfera controlada se transforma en un material cerámico con porosidad jerárquica y composiciones químicas únicas.

En este trabajo, se empleó un polisilsesquioxano (MP-SSO) parcialmente condensado sintetizado por el método sol-gel a partir de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano como agente de infiltración en 'templates' de madera de álamo. El MP-SSO se caracterizó por ATR-FTIR, 'H, ¹³C y ²⁹Si NMR, DSC y ensayos reológicos. Los templates de álamo (diámetro=2,0 cm; longitud=1,5 cm) fueron activados físicamente por extracción de componentes de bajo peso molecular con solventes en un equipo Soxhlet y caracterizados por medidas de densidad picnométrica (pPIC) en kerosene a 37°C, densidad aparente y porosidad (método de Arquímedes en etanol), análisis microestructural por SEM y porosimetría de intrusión de mercurio. Los templates de madera de álamo fueron infiltrados en un equipo de diseño propio que permite el uso combinado de etapas de infiltración bajo vació y presión. Este equipo permite hacer vacío sobre la muestra y luego llevar a cabo la infiltración con el agente infiltrante, sometiendo la muestra y el agente infiltrante a una presión constante (50 bar) dentro de una cámara de infiltración. Las muestras infiltradas fueron, curadas térmicamente (135°C, 3h) y caracterizadas por grado de infiltración, porosidad, TGA y análisis microestructural por SEM/EDS. Posteriormente, las muestras infiltradas y curadas fueron pirolizadas en atmósfera de N₂ (1000-1600 °C, 2-4 h) y caracterizadas mediante medidas de porosidad, XRD, Raman y SEM/EDS. Los materiales obtenidos presentaron fases cristalinas de SiC y Si₃N₄ y fases amorfas de SIOC y C, una microestructura muy similar a la del 'template' de madera original, con buena estabilidad estructural y alta porosidad jerárquica. Además, dependiendo de las condiciones de procesamiento, pudo observarse la presencia de whiskers de SiC y Si₃N₄ en el interior de las cavidades, así como en la superficie de las muestras.



Figura 1. a) Microestructura del material cerámico poroso y b) detalle de los whiskers de SiC dentro de una cavidad.

2. REFERENCIAS

[1] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler, Processing routes to macroporous ceramics: A review, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 1771–1789. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x.

[2] J. Locs, L. Berzina-Cimdina, A. Zhurinsh, D. Loca, Optimized vacuum/pressure sol impregnation processing of wood for the synthesis of porous, biomorphic SiC ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 1513–1519. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.013.

[3] P. Greil, Biomorphous ceramics from lignocellulosics, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 105–118. doi:10.1016/S0955-2219(00)00179-5.

[4] M. Scheffler, P. Colombo, Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.

[5] M. Adam, M. Oschatz, W. Nickel, S. Kaskel, Preparation of hierarchical porous biomorphic carbide-derived carbon by polycarbosilane impregnation of wood, Microporous Mesoporous Mater. 210 (2015) 26-31. doi:10.1016/j.micromeso.2015.01.036.

[6] C. Zollfrank, R. Kladny, H. Sieber, P. Greil, Biomorphous SiOC/C-ceramic composites from chemically modified wood templates, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 479–487. doi:10.1016/S0955-2219(03)00202-4.

[7] J. Qian, J. Wang, Z. Jin, Preparation of biomorphic SiC ceramic by carbothermal reduction of oak wood charcoal, Mater. Sci. Eng. A. 371 (2004) 229–235. doi:10.1016/j.msea.2003.11.051.



ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA APLICABILIDAD DE MQL EN RECTIFICADO DE ADI Y SU INFLUENCIA EN LA TOPOGRAFÍA SUPERFICIAL

María Emilia Furno^{(1,2)*}, Cristian Tealdi ⁽¹⁾, Amadeo Daniel Sosa ^(1,2)

⁽¹⁾Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, División Metalurgia – INTEMA –CONICET, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

⁽²⁾ División Metalurgia – INTEMA – CONICET, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): mefurno @ fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La fundición nodular austemperada (ADI) es una aleación metálica cuya microestructura consiste en nódulos de grafito embebidos en una matriz metálica ausferrítica. Esto provee al material de una buena combinación de ductilidad y resistencia que lo hace aplicable en diversos componentes mecánicos [1]. Cuando éstos tienen como requerimiento tolerancias de forma y/o dimensionales estrechas, o una buena terminación superficial, un mecanizado del tipo abrasivo, como el rectificado, aparece usualmente como la mejor solución [2]. En dicho proceso, se emplea una rueda abrasiva con un movimiento rotativo a alta velocidad que, al ser combinado con un movimiento lineal recíproco de la mesa donde se fija la pieza, permite obtener superficies planas. Sin embargo, al tratarse de un proceso caracterizado por la generación de una gran cantidad de calor que mayormente se dirige a la pieza, debe emplearse fluido de corte para controlar la temperatura [3]. El método más empleado es el sistema inundado, pero dado que no se trata de un sistema ecológico, el sistema de mínima cantidad de lubricante (MQL) ha empezado a surgir como una alternativa [4]. No obstante, la aplicabilidad de este sistema en rectificado plano tangencial de ADI sigue siendo un tema de estudio inexplorado. En esta investigación se busca estudiar experimentalmente la aplicabilidad del sistema MQL y la influencia de los parámetros de corte en la topografía superficial de muestras de ADI sometidas a rectificado plano tangencial empleando diferentes condiciones operativas. Las muestras, obtenidas a partir de un bloque Y ASTM A395 y luego fraccionadas en prismas de 5x20x80 mm, fueron sometidas a un tratamiento térmico de dos etapas. En la primera etapa, se realizó un austenizado de 1h a 910oC, mientras que en la segunda etapa se llevó a cabo un austemperado a 280oC o 360oC en un baño de sales por 45min. Como resultado, se obtuvieron dos microestructuras designadas como ADI280 y ADI360. Los ensayos se realizaron en una rectificadora plana tangencial con sujeción magnética. Se empleó una muela IC46J5V9 de dimensiones 200x20x80 mm. Las condiciones de corte surgieron de combinaciones de profundidad de corte p=0.03 mm, velocidad de corte Vs=25-30 m/s y velocidad de avance Vw=16-22-28 m/min. Para facilitar el análisis y la comparación de resultados, el espesor de viruta equivalente heg [2] fue calculado para cada ensayo. Se empleó el sistema de lubricación MQL con dos ésteres de poliol sintéticos (POE): uno con aplicación en refrigeración y compresores (A), y otro formulado específicamente para lubricación de metales y fluido de corte (B). También se emplearon dos caudales (Q) diferentes: 60 y 140 ml/h. Luego de realizados los ensayos, se relevó la topografía superficial de las muestras de ADI rectificadas con un interferómetro de luz blanca (WLI) y con un perfilómetro de contacto. Se midieron los parámetros rugosidad media aritmética (Ra) y altura pico-valle máxima promedio (Rtm). Por último, se determinaron las alteraciones en la dureza Knoop superficial.



Figura 1. Topografía superficial de una muestra ADI280 con el lubricante A, Q=142 ml/h y heq=0.37 μm:a) representación 3D de la superficie mecanizada, b) perfiles de rugosidad obtenidos por WLI ara la sección destacada, c) perfil de rugosidad obtenidos con perfilómetro de contacto.

En la Fig 1 se presentan los resultados de una superficie rectificada representativos de las muestras ensayadas. Así, en términos cualitativos, se puede determinar que el sistema MQL permite obtener una buena terminación superficial, acorde a la esperada para una superficie metálica rectificada. A su vez, se puede observar que los perfiles obtenidos con las dos técnicas empleadas, no difieren significativamente entre sí. Avanzando en un análisis cuantitativo, se presentaron algunos de los valores de Ra obtenidos bajo las condiciones ensayadas. Estos incrementaron con heq, pero siempre se ubicaron dentro del rango esperado para materiales rectificados con sistema de lubricación convencional. Por lo tanto, el sistema MQL resultó ser aplicable al rectificado de ADI, permitiendo aprovechar las ventajas por sobre el sistema convencional. Entre los grados de ADI ensayados, no hubieron diferencias significativas en el comportamiento observado o en los valores obtenidos, a pesar de tener microestructuras diferentes. Los valores del parámetro Ra fueron generalmente menores para las muestras rectificadas con el lubricante B, mientras que en el caso de emplear el lubricante A, pueden seleccionarse las condiciones de corte que mejor se adecúen a los requerimientos de acabado superficial. En cuanto a los caudales empleados, tampoco se observaron diferencias en los resultados, lo que sugiere que al emplear MQL, no se requiere de un equipo sofisticado para realizar la regulación del caudal. Por último, se midieron las durezas Knoop medidas en las superficies rectificadas. Las alteraciones en la dureza se mantuvieron más o menos constantes sin importar el heq, y en la mayoría de los casos, las muestras ADI280 disminuyeron su dureza, mientras que las ADI360 incrementaron su dureza.

2. REFERENCIAS

1. Nofal, A. Advances in the metallurgy and applications of ADI. Journal of Metallurgical Engineering, 2013. 2(1).

2. Rowe, W. B. Principles of modern grinding technology. William Andrew, 2013.

3. Hadad, M., and Sadeghi, B. Thermal analysis of minimum quantity lubrication-MQL grinding process. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2012. 63: p.1-15.

4. Rabiei, F., Rahimi, A. R., Hadad, M. J., and Ashrafijou, M. Performance improvement of minimum quantity lubrication (MQL) technique in surface grinding by modeling and optimization. Journal of Cleaner Production, 2015. 86: p.447-460.



ESTUDIO DE MAQUINABILIDAD DE IADI Y ADI EN OPERACIONES DE TALADRADO

María Emilia Furno^{(1,2)*}, Amadeo Daniel Sosa^(1,2)

⁽¹⁾Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, División Metalurgia – INTEMA –CONICET, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina ⁽²⁾ División Metalurgia – INTEMA – CONICET, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): m efurno @ fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

La microestructura de la fundición nodualr austemperada (ADI) consiste en nódulos de grafito embebidos en una matriz ausferrítica (ferrita acicular y austenita enriquecida en carbono). Una matriz de este tipo es obtenida empleado un tratamiento térmico de dos etapas, los cuales consisten en un austenizado seguido de un rápido enfriamiento y mantenimiento a una tempratura constante conocido como austemperado. Usualmente se emplean cuando se requieren alta resistencia, resistencia a la fatiga y resistencia al desgaste [1]. Una variante de esta microestructura que ha sido desarrollada para reducir las dificultades que presenta su mecanizado, es la fundición nodular austemperada intercrítica (IADI). En este caso, la microestructura se encuentra formada por ferrita proeutectoide (la cual provee al material de elevada ductilidad y buena maquinabilidad) y ausferrita (cuyas propiedades mecánicas están asociadas con alta resistencia y dureza) [2]. En la última década, se han realizado estudios de maquinabilidad en operaciones de taladrado de ADI e IADI empleando brocas de metal duro [3]. Sin embargo, aún no se ha evaluado la influencia de la geometría de herramientas de acero rápido (HSS) en la maquinabilidad siendo éste un factor muy importante en la optimización de la vida de la herramienta y la fuerza de corte necesaria. En esta investigación se analizó experimentalmente la maquinabilidad en operaciones de taladrado de ADI e IADI, midiendo la fuerza axial durante el mecanizado, evaluando la evolución del desgaste y determinando la vida de la herramienta para diferentes condiciones de corte. Las muestras se obtuvieron en una primera instancia de barras coladas tratadas térmicamente que luego fueron fraccionadas en discos de aproximadamente Ø55x15 mm. Para las muestras de ADI, en la primera etapa, se realizó un austenizado de 1h a 910°C, mientras que en la segunda etapa se llevó a cabo un austemperado a 360°C en un baño de sales por 45min. Por otro lado, para las muestras de IADI, primero debió realizarse un ferritizado completo, seguido de un austenizado incompleto por 12h a 840°C y un austemperado en baño de sañes por 90min a 360°C. Los ensayos se realizaron en una fresadora de control numérico. Se emplearon brocas de HSS de 5mm de diámetro reafiladas con geometría optimizada (ángulo de punta de 1180 y doble ángulo de incidencia de 15-25°). Las velocidades de corte varíaron entre 19<V.[m/min]<35 con avance de f=0,07 mm. Para facilitar la evacuación de virutas se aplicó aire comprimido sobre la superficie taladrada. Durante los ensayos, se midió la fuerza axial con un dinamómetro en el cual se sujetaron las muestras ensayadas. En intervalos definidos, se observó la herramienta y se tomaron imágenes con la ayuda de un microscopio USB. Para realizar la medición del desgaste, se adoptaron dos criterios diferentes: en el primero se midió el área de la zona desgastada y se la igualó al área de un rectángulo de longitud igual al del filo y altura "VBárea", mientras que en el segundo midió el desgaste máximo producido "Vbmx". A modo de ejemplo, en la Figura 1 se muestra la evolución de desgaste para el taladrado de IADI.



Figura 1. Evolución del desgaste en taladrado de IADI con broca HSS con $V_c=33$ m/min y f=0,07mm.

En general se observó que la fuerza axial se mantiene más o menos constante durante la vida útil de la herramienta hasta que finalmente crece significativamente al alcanzar el fin de vida de la herramienta. El desgaste que presentó la herramienta fue creciendo conforme avanzaba el tiempo de corte. Se observó que la magnitud del daño dependía del criterio empleado en la medición. Esto es de suma importancia dado que debe establecerse el límite de desgaste para determinar el fin de la vida útil de la herramienta. Pero a su vez, el criterio seleccionado debe ser representativo del desgaste observado. En este caso, la magnitud del desgaste resultante al taladrar ADI o IADI difería significativamente, por lo que debieron establecerse criterios de medición diferentes para cada uno de estos materiales. En el taladrado de IADI resultó ser más representativo medir el desgaste VBmx, siendo el límite de desgaste de 0,75 mm, mientras que en ADI el criterio de medición más adecuado fue VBárea con límite de desgaste de 0,2 mm. Además, se determinó que la relación entre vida de la herramienta y Vc sigue un comportamiento similar a otras aleaciones metálicas. Por último, tal como fue mencionado previamente, la variante IADI tiene como ventaja su fácil maquinabilidad respecto a la variante ADI. Esto quedó reflejado al determinar que, fijada una vida útil determinada que puede ser de interés como 15 min, la velocidad a la que puede mecanizarse IADI es un 75% mayor que la que debe emplearse en ADI. Las V_c elegidas fueron tales que la herramienta presentó un comportamiento deseado (desgaste del flanco) pero con una vida reducida para que así los ensayos tengan una duración viable.

2. REFERENCIAS

1. Nofal, A., Advances in the metallurgy and applications of ADI. Journal of Metallurgical Engineering, 2013. 2(1).

3. Meena, A. and El Mansori, M.,Specific cutting force, tool wear and chip morphology characteristics during dry drilling of austempered ductile iron (ADI). The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013. 69(9-12): pp.2833-2841

^{2.} Panneerselvam, S., Putatunda, S.K., Gundlach, R. and Boileau, J., 2017. Influence of intercritical austempering on the microstructure and mechanical properties of austempered ductile cast iron (ADI). Materials Science and Engineering: A, 2017. 694:pp.72-80.



COMPORTAMIENTO TÉRMICO Y MECÁNICO DE FILAMENTOS DE PLA ESTIRADOS EN ESTADO SÓLIDO

Martin Butto^{(1) (2)*}, María Ll. Maspoch Rulduà⁽³⁾, Celina R. Bernal^{(1) (2)}

⁽¹⁾ Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Argentina. ⁽²⁾ Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN), Universidad de Buenos Aires, CONICET, Argentina. ⁽³⁾ Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya Barcelona Tech (EEBEUPC), Barcelona, España.

*Correo Electrónico (autor de contacto): mbutto@fi.uba.ar

1. RESUMEN

El interés actual del cuidado del ambiente ha impulsado el desarrollo de polímeros biodegradables y biobasados que puedan utilizarse en aplicaciones de uso masivo. El ácido poliláctico (PLA) es un poliéster alifático termoplástico biocompatible que se obtiene de la polimerización de ácido láctico proveniente de la fermentación de biomasa [1]. Se destaca por su buen balance de propiedades mecánicas y transparencia. Dado que puede procesarse en equipos tradicionales de conformado y reciclarse vía fusión se lo considera una buena alternativa a los plásticos commodities tradicionales. Al final de su vida útil puede compostarse en instalaciones industriales para generar abono, permitiendo su integración a un esquema de economía circular [2]. Dependiendo de las proporciones y distribución de los isómeros de ácido láctico y de la presencia de ramificaciones, el PLA puede cristalizar y si se somete a altas deformaciones en condiciones que permiten el movimiento molecular, se pueden obtener estructuras cristalinas orientadas en el sentido de la deformación. El material resultante es anisotrópico y presenta elevada resistencia y rigidez en la dirección de orientación [3]. Resulta de particular interés obtener fibras de PLA, capaces de reemplazar a las fibras sintéticas convencionales para aplicaciones textiles y como refuerzo en materiales compuestos. El hilado en fundido o "melt spinning" es uno de los procesos más difundidos a nivel industrial para la fabricación de fibras. En dicho proceso se calienta el material por encima de su temperatura de fusión y se lo fuerza a pasar por una boquilla. En esta condición las cadenas poliméricas cuentan con gran movilidad, lo que lleva a que el material se relaje y se pierda el orden generado en el proceso de extrusión. A su vez esto también genera una disminución en las propiedades mecánicas del material, por lo que se lo suele combinar con la técnica de estirado en estado sólido. La misma consiste en deformar el material entre su temperatura de transición vítrea y su temperatura de fusión, lo que permite que las moléculas se orienten en el sentido de la deformación. La ventaja, en este caso, radica en la menor movilidad molecular que evita la relajación completa de la estructura generada, obteniéndose fibras de elevada resistencia y rigidez [1]. En este trabajo, se estiraron en estado sólido filamentos comerciales para impresión 3D (1.75 mm de diámetro) fabricados a partir de las resinas IngeoTM 3D850 (MFI= 7-9 g/10 min a 210 °C/2.16 kg, δ=1.24 g/cm3, isómero D máximo 0.5% en peso [4]) e IngeoTM 4043D (MFI= 7-9 g/10 min a 210 °C/2.16 kg, δ=1.24 g/cm3, isómero D 4.5-5% en peso [5]). Se utilizó un equipo de fabricación propia, que cuenta con un horno de precalentamiento y otro de estirado. A la entrada y la salida del horno de estirado hay dos trenes de poleas independientes accionados por motores asincrónicos trifásicos. Se mantuvo constante la configuración de velocidades y se varió la temperatura en el horno de estirado hasta encontrar el rango óptimo que permitió estirar en forma estable cada filamento. Las fibras obtenidas se caracterizaron térmicamente mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo Shimadzu DSC-60, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min entre 25 y 200°C. Se determinaron las temperaturas de transición vítrea, de cristalización en frío y de fusión en cada caso y se obtuvo la cristalinidad del material empleando como referencia la entalpía de



fusión el PLA 100% cristalino [6].

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1 incluyendo las propiedades de un hilo de PLA comercial fabricado por la empresa Noyfil S.p.A [7]. Se observó un gran aumento de la cristalinidad con el estirado, producto del ordenamiento de las moléculas en el sentido de la deformación, lo que a su vez inhibió la cristalización en frío del material.

Resina	T ^o procesamiento	Módulo	σ fluencia	o rotura	c a la rotura	T° transición vitrea	T ^o cristalización en frio	T° fusión	Cristalinidad
	[°C]	[GPa]	[MPa]	[MPa]	[%]	[°C]	[°C]	[°C]	[%]
4043D	Sin estirar	1.9±0.2	65.3±1.5	57.8±0.9	19.3±6.1	57.1	120.9	160.8	0.0
	140	5.7±0.5	139.7±7.4	236.9±4.6	21.7±4.8	77.2		160.3	37.0
	150	5.4±0.6	137.0±3.9	224.2±2.0	24.2+7.3	77.8	<u> </u>	160.3	37.3
	160	5.5±0.8	142.2±2.0	264.0 ± 6.0	24.6±7.0	76.8	2 1	160.0	37.6
3D850	Sin estirar	1.7±0.4	67.0±0.8	59.0±1.1	17.7±6.4	61.9	97.9	183.8	21.4
	170	5.5±0.8	136.3±2.0	274.1±4.8	50.7±4.9		1 <u>4</u> 1	186.1	64.8
	180	5.7±0.5	134.9±4.1	274.1±7.1	50.9±5.3	-	2 I	186.5	65.1
Fibra comercial		122	102.4±5.8	258.3±16.6	44.6±2.1	68.1	1	178.8	53.7

Tabla 1. Propiedades térmicas y mecánicas de las fibras y filamentos estudiados en este trabajo.



Figura 1. Curvas tensión-deformación típicas para los diferentes filamentos sin estirar (línea llena) y estirados a distintas temperaturas (líneas punteadas).

Se realizaron también ensayos de tracción uniaxial en un dinamómetro Instron 5982 a 10 mm/min, (ASTM D3379). Las curvas características se presentan en la Figura 1, donde se observa un gran cambio en el comportamiento mecánico a partir del estirado en estado sólido. Mientras los filamentos originales exhiben un máximo seguido de una zona de plateau hasta la fractura, las fibras presentan un marcado endurecimiento por deformación con valores de rigidez, resistencia y tenacidad superiores y a su vez similares a las de los hilos comerciales (Tabla 1). Los resultados de este trabajo muestran que la temperatura de procesamiento no tiene un efecto significativo sobre las propiedades térmicas y mecánicas de las fibras estiradas.

2. REFERENCIAS

[1] Gupta, B.; Revagade, N.; Hilborn, J. (2007). Poly(lactic acid) fiber: An overview. Prog. Polym. Sci, 32, 455-482.

[2] Drumright, R. E.; Gruber, P. R; Henton D. E. (2000). Polylactic Acid Technology. Adv. Mater, 12 (23), 1841–1846.

[3] Mai, F.; Tu, W.; Bilotti, E.; Peijs, T. (2015). The influence of solid-state drawing on mechanical properties and hydrolytic degradation of melt-spun poly(lactic acid)(PLA) tapes. Fibers, 3:523–38.

[4] Dechet, M. A.; Demina, A.; Schmidt, J. (2020). Development of poly(L-lactide) (PLLA) microspheres precipitated from triacetin for application in powder bed fusion of polymers. Additive Manufacturing, Volume 32.100966

[5] Backes, E. H., Pires, L. de N., Costa, L. C., Passador, F. R., & Pessan, L. A. (2019). Analysis of the Degradation During Melt Processing of PLA/Biosilicate® Composites. Journal of Composites Science, 3(2), 52.

[6] Eling, B., Gogolewski, S., and Pennings, A. J. (1982). Biodegradable materials of poly(L-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres. Polymer 23, 1587–1593. doi: 10.1016/0032-3861(82)90176-8

[7] Bocz, K., Domonkos, M., Igricz, T., Kmetty, A., Bárány, T., & Marosi, G. (2015). Flame retarded self-reinforced poly(lactic acid) composites of outstanding impact resistance, Composites: Part A (70), pp. 27-34.



RECICLADO DE ENVASES MULTICAPA DE POLIPROPILENO/ALUMINIO: RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES

Federico Morales⁽¹⁾, Alejandra Costantino⁽¹⁾, Valeria Pettarin⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Mar del Plata, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): fmorales@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

Los residuos plásticos son uno de los principales problemas ambientales del siglo XXI. La separación de estos residuos en polímeros individuales es costosa y la clasificación completa es a veces imposible. El problema se ve agravado aún más debido al constante incremento del uso de empaques plásticos laminados o multicapa. En la industria de producción de empaques para alimentos por ejemplo se requieren muchas propiedades específicas, como barrera al vapor de agua, gases o luz (1). Es por ello que se utilizan films doble capa de polipropileno / aluminio que también se utilizan en la industria farmacéutica y cosmética. La separación de las capas de polipropileno y aluminio resulta, por el momento, técnica y económicamente inviable (2). El objetivo de este estudio es obtener partículas de aluminio del orden del micrón a partir de packaging de PP/aluminio posconsumo. Dichas partículas serán utilizadas como rellenos de alta calidad en nuevos compuestos con matrices de polipropileno reciclado y virgen. En el presente trabajo se explora, por un lado, un método de limpieza de los films multicapa de polipropileno/aluminio, y por otro lado, una alternativa económica para la trituración del material una vez limpio. Se halló que el factor determinante para una correcta limpieza es la temperatura del medio, siendo ésta de unos 70°C. A temperaturas inferiores a la mencionada no permitió una correcta limpieza, mientras que temperaturas superiores, producía un ablandamiento de las capas de polipropileno generando que dichas capas se peguen entre sí. Además, se observó que la eficiencia de la limpieza aumentaba al utilizar una mayor proporción de agente surfactante, hasta alcanzar un límite práctico de 18 ml de material desengrasante por litro de agua en donde el uso de mayor cantidad de desengrasante no mejoraba la limpieza. Con respecto a la etapa de trituración, al tratarse de films bicapa con polipropileno como fase dúctil, una trituración convencional no es efectiva dado que se logran alcanzar tamaños de partículas en el orden del mm. Por ello que se fabricaron placas por moldeo por compresión de distintos espesores a partir de los films, para trabajar con un material tridimensional, que luego se trituraron utilizando un molino. De esta manera se obtuvieron partículas de aluminio con una distribución de tamaños entre los 300 a 700 micrones (Figura 1) evitando el uso de nitrógeno líquido, un componente poco económico que se utiliza para triturar materiales blandos.



Figura 1. Porcentaje de material triturado en función del tamaño de partícula

2. REFERENCIAS

1. Williams JG. Polymeric Materials Encyclopedia Edited by Joseph C. Salamone. CRC Press: Boca Raton, FL. 1996. ISBN 0-8493-2470-X. JAm Chem Soc. 1998;120(27):6848-9.

2. Fávaro SL, Freitas AR, Ganzerli TA, Pereira AGB, Cardozo AL, Baron O, et al. PET and aluminum recycling from multilayer food packaging using supercritical ethanol. The Journal of Supercritical Fluids. 2013; 75:138-43.



DESEMPEÑO FUNCIONAL DE ACOPLES DE ACERO CON MEMORIA DE FORMA FABRICADOS POR DIFERENTES MÉTODOS

Isidro Esquivel ^(1, 2), Ana Velia Druker ^{(1, 2)*}

⁽¹⁾ Facultad de Cs. Exactas, Ingeniería y Agrimensura (FCEIA), Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina. ⁽²⁾ Instituto de Física Rosario (IFIR, UNR-CONICET), Rosario, Argentina

*Correo Electrónico (autor de contacto): druker@ifir-conicet.gov.ar

1. RESUMEN

Las aleaciones de tipo Fe-Mn-Si son aceros con Memoria de Forma (MF) y un costo de producción relativamente bajo, por lo que han despertado gran interés desde hace 40 años [1]. En estos materiales, el efecto de recuperación de forma (EMF) se observa cuando la transformación de fase martensítica γ (FCC) $\leftrightarrow \varepsilon$ (HCP), reversible, es inducida por una tensión actuante y la posterior reversión es activada térmicamente calentando por encima de una temperatura As [2]. Usualmente, estas aleaciones pueden recuperar casi por completo deformaciones del orden de 4%. Esta característica las hace especialmente aptas para aplicaciones donde el EMF se utiliza para realizar acciones mecánicas, por ejemplo, el desarrollo de cierta tensión de montaje o ajuste entre piezas [3]. Este es el caso de los acoples con memoria de forma, utilizados para la unión de ejes y tuberías. La capacidad de recuperación de forma, y, consecuentemente, la capacidad de desarrollar una tensión de montaje depende de una multiplicidad de factores, principalmente, de la composición química de la aleación y de la microestructura de defectos sobre la cual se desarrolla la transformación martensítica. Se han investigado diversas estrategias para optimizar el EMF de estas aleaciones. En nuestro grupo de trabajo hemos enfocado esfuerzos en el diseño de la composición química y el procesamiento termomecánico. Con respecto a las aplicaciones industriales, desarrollamos diferentes métodos para la fabricación de acoples con MF (Figura 1): los primeros fueron fabricados mediante el rolado de chapa (previamente laminada) y soldadura de cierre (LR), de una aleación Fe-15Mn-5Si-9Cr-5Ni (denominada 15Mn) [4], más recientemente diseñamos y probamos un método innovador de fabricación de acoples sin costura mediante una operación en caliente que combina punzonado y extrusión (PE) de bloques cilíndricos de aleación Fe-17Mn-6Si-10Cr-5Ni (denominada 17Mn) [5]. En este trabajo se aborda el comportamiento de los acoples en condiciones de servicio. Para ello, medimos del Grado de Recuperación de Forma diametral (GRFd) y del torque máximo que resiste la unión antes de ceder (Tabla 1). Este último parámetro es especialmente útil para dimensionar uniones en aplicaciones mecánicas concretas, sean de unión estructural o bien de transmisión de movimiento. Los acoples de aleación 17Mn fabricados por el método de punzonado-extrusión en caliente exhibieron una resistencia en la unión un 25% superior a las muestras testigo obtenidas directamente de mecanizar lingotes fundidos, y un 50% superior a los fabricados con chapa de aleación 15Mn rolada y soldada. La superioridad se debe por un lado a características microestructurales favorables al EMF, y por otro lado, a las adecuadas condiciones geométricas y dimensionales del producto terminado. Adicionalmente, destacamos las ventajas tecnológicas y operativas de la unión mecánica mediante acoples con MF en comparación a los sistemas tradicionales, como es el caso de la unión por contracción térmica.



Figura 1. Acoples de diámetro nominal 21 mm, con MF con y sin costura, fabricados por distintos métodos: a) chapa laminada y rolada (LR), b) acople LR terminado luego de la soldadura de cierre, c) preforma obtenida por el método de punzonado-extrusión (PE) en caliente, d) acoples PE terminados luego de un maquinado de dimensionamiento final.

Tabla 1. Grado de recuperación de forma y propiedades tecnológicas de acoples de ønom	<i>21mm</i> .
---	---------------

Acoples evaluados:	GRF_d (%)	Torque máximo (Nm)	Resistencia específica (Nm/cm²)
PE de aleación 17Mn	74	117	40
Colado de aleación 17Mn	65	88	30
LR de aleación 15Mn	83	-	21

2. REFERENCIAS

1. Dunne, D., Shape Memory in Ferrous Alloys (Phase Transformations in Steels). Woodhead Publishing, 2012.

2. Sato, A., Soma, K., Shape memory effect and mechanical behaviour of an Fe–30Mn–1Si alloy single crystal. J. Physique, 1982. C4: p. 797-802.

3. Lee, W.J., Weber, B., Leinenbach, C., Recovery stress formation in a restrained Fe–Mn–Si-based shape memory alloy used for prestressing or mechanical joining. Construction and Building Materials, 2015. 95: p. 600-610.

4. Druker, A. V., Perotti, A., Esquivel, I., Malarría, J., A manufacturing process for shaft and pipe couplings of Fe–Mn–Si–Ni–Cr shape memory alloys. Materials and Design, 2014. 56: p. 878-888.

5. Esquivel, I., Malarría, J., Druker, A. V., Design, manufacturing and performance of Fe–Mn–Si–Ni–Cr shape memory seamless couplings. Advances in Industrial and Manufacturing Engineering, 2021. 3(100061): p. 1-20.



ESTUDIO DE LA SUPERALEACIÓN NCF 3015 PROCESADA MEDIANTE MANUFACTURA ADITIVA

Pedro M. Lerman⁽¹⁾, Roberto Oscar Lucci⁽²⁾, Mirco D. Chapetti⁽³⁾

⁽¹⁻²⁾ National Technological University, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.
⁽¹⁾ MAHLE Argentina SA, Rafaela, Santa Fe, Argentina
⁽³⁾ INTEMA (CONICET-UNMDP), Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): pedro.lerman@mahle.comr

1. RESUMEN

No menos de 30 años han transcurrido desde que la manufactura aditiva irrumpiera en el campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales [1]. A pesar de ello, su carácter disruptivo aún sigue vigente. Las razones para tal fenómeno no se basan precisamente en su relativa inmadurez sino por el contrario, en el dinamismo volátil de sus fronteras de aplicabilidad. Año a año, innumerables avances siguen delineando su crecimiento exponencial. Reducción en el costo de los equipamientos, menores velocidades de deposición, nuevas y menos costosas materias primas, mejoras en el control y aseguramiento de la calidad del proceso y del producto y optimización topológica entre otras son parte activa de la evolución de esta metodología de fabricación. Atendiendo una de las facetas más demandadas, el presente trabajo describe las actividades iniciales de investigación focalizadas en el desarrollo de la aleación NCF 3015 [2-3] para ser procesada mediante manufactura aditiva del tipo fusión selectiva por láser. El material propuesto, acero en su concepción y con un contenido en níquel de 30%, se caracteriza por su elevada resistencia termomecánica lo cual lo vuelve ideal, en la medida en que sea factible, para el reemplazo de las superaleaciones base níquel tradicionales [4] a través de relaciones costo – performance superadoras. La metodología para el desarrollo del concepto consideró en su primer etapa la preselección de parámetros adecuados de impresión sobre una base inicial de 25 experimentos. Las condiciones de manufactura se basaron en velocidades y potencias de haz como únicas variables del proceso mientras que el resto de los parámetros de interés permanecieron constantes respecto a la licencia EOS 316L para equipamientos 290M en espesores de capa de 20 µm. La plataforma de ensayos comprendió un rango energético entre 67 a 150 J/mm³ generado a partir de valores de velocidad y potencia de 866 a 1300 mm/s y 156 a 234 W respectivamente. Las muestras procesadas fueron evaluadas y clasificadas mediante inspección visual y microscópica [Figura N° 1]. Se estudió la presencia de defectos típicos como porosidad y micro fisuras, se analizó la respuesta a los tratamientos térmicos de referencia para esta aleación y se cursaron los primeros pasos dentro de su caracterización mecánica a través de ensayos de tracción. Los hallazgos que se presentarán proporcionarán la base para la segunda etapa de investigación la cual incluirá ensayos de fatiga a temperatura ambiente y 750°C, necesarios para lograr una comprensión cabal de la potencialidad de utilización de este material en lo que respecta a su integridad microestructural y estructural asociada.



Figura 1. Fabricación de cuerpos de prueba incluyendo 25 sets de parámetros. La caracterización microscópica revela la morfología típica de piletas fundidas acompañada por la presencia de microfisuración la cual se encuentra potencialmente asociada a segregación química con refusión del borde de grano en combinación con elevados gradientes térmicos y tensiones residuales.

2. REFERENCIAS

1. W. J. Sames, F. A. List, S. Pannala, R. R. Dehoff & S. S. Babu, The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing, International Materials Reviews, 07 Mar 2016.

2. Katsuaki Sato, Tsutomu Saka, Takehiro Ohno, Kagehiro Kageyama, Koji Sato, Toshiharu Noda and Michio Okabe, Development of Low-Nickel Superalloys for exhaust valves, SAE International, 1998.

3. Carpenter technology Corporation, NCF 3015 technical data Sheet, 1987.

4. Francis Froes, Rodney Boyer, Additive Manufacturing for the Aerospace industry, Elsevier, 2019.



MAR DEL PLATA DEL 2 AL 6 DE MAYO DE 2022

Ing. Liz Cruz Villegas 1⁽¹⁾, Dr. Ing. Nahuel Micone 2 ⁽¹⁾, Dr. Ing. Marcelo Pelayo ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Lomas de Zamora, Bs. As., Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): cruzvillegasliz@gmail.com

1. RESUMEN

Durante la última década, la energía eólica ha sido una de las más desarrolladas de todas las denominadas "energías renovables". Motivado por la creciente demanda energética y tratados internacionales en lo referente a desarrollo sostenible y de energías alternativas, el tamaño de los aerogeneradores ha ido incrementándose exponencialmente [1,2]. Las principales dimensiones que describen a estos equipos son: la altura (HH) y el diámetro (RD) del rotor. Estas poseen una relación directa con la potencia generada. Por ejemplo, entre 1995 y 2020, estas dimensiones pasaron de 30m a 100m, y de 33m a 110m respectivamente y la potencia de 1,4MW a 2,5MW [3]. Según una encuesta global realizada a 163 expertos en energía eólica, se pronostica que la tendencia antes descripta continuará en los próximos años, lo que adicionalmente, se verá motivado por reducciones de costos en el orden del 50% para el 2050 [4]. Esto indica que el tamaño de los aerogeneradores seguirá aumentando para abastecer la creciente demanda energética [5] y, para ello, se requerirá del desarrollo de investigaciones relacionadas a mejoras tecnológicas que acompañen el crecimiento de este sector. Recientes papers [6,7] han indicado que un aspecto con potencial capacidad de mejora son los materiales utilizados para fabricar las aspas de dichos equipos, debido a que un generador con alta capacidad instalada, por ejemplo 5.8 MW [8] requiere de aspas de gran magnitud (diámetro de barrido de 170m), la optimización de factores tales como tamaño, peso y resistencia son de gran importancia. A esto se suma la necesidad de incorporación de materiales reciclables. Este trabajo propone el desarrollo de un análisis de literatura utilizando como principal hipótesis la utilización de espumas de aluminio para la fabricación de palas eólicas. Esto es motivado principalmente por ser un material de muy bajo peso específico y alta resistencia mecánica relativa [9,10]. La estructura típica de las aspas consiste en dos capas ensambladas separadas por un perfil con dos elementos principales, shear webs y spar caps (Figura 1). La primera soporta tensiones de corte y la segunda tensiones de flexión [11]. Las espumas de aluminio tendrían potencial aplicación en los shear webs, debido a que actualmente se utilizan materiales tipo sándwich, cuyo núcleo requiere de un material ligero [12]. En base a esto, se han analizado las principales características de los materiales actualmente utilizados con el objeto de seleccionar el tipo de espuma y el método de fabricación óptimo. Como resultado se obtuvo qu e las espumasde poro cerrado cumplen con las propiedades requeridas, debido a su alta rigidez [13]. Dentro de los métodos de fabricación existentes, los procesos Formgrip y Alporas son los más adecuados, por las propiedades que presentan, su flexibilidad tecnológica y su capacidad productiva [14,15]. También se han analizado y seleccionado los elementos principales del proceso, el tipo de aleación, espumante y espesante. La serie de aleaciones de aluminio cuyas propiedades potencian las características de las espumas son las de serie 2000, 5000 y 6000. Se destaca la 6001 por su utilización en la industria aeronáutica, la 2024 por su elevado límite elástico y carga de rotura superior a la primera, y la 5052 por su bajo peso específico y propiedades mecánicas superiores a la 6001. Los espumantes seleccionados son el hidruro de titanio (TiH₂), carbonato de magnesio (MgCO₃) y dolomita $(CaMg(CO_3)_2)$. Entre ellos se destaca el MgCO₃ y la CaMg $(CO_3)_2$ por su liberación de gas estable y constante. El MgCO₃ presenta una tasa de descomposición coincidente con el rango de



temperatura de fusión del Al. El TiH₂ es el más utilizado en el proceso Formgrip y la CaMg(CO₃)₂ es la más utilizada en el proceso Alporas y produce mayor proporción de poros y consecuentemente menor densidad relativa. Respecto a los agentes espesantes, la alúmina (Al_2O_3) es la más indicada para esta aplicación, ya que proporciona mejor espumación y evita el drenaje de las burbujas de gas mediante el aumento de viscosidad del líquido fundido. Como resultado del trabajo, se ha obtenido una matriz con una serie de combinaciones, aleaciones - espumantes – espesantes, cuyas características finales, propone satisfacer los requerimientos físicos y mecánicos de las aspas eólicas (Tabla reducida 1).



Figura 1. Estructura típica de aspa eólica, con potencial aplicación de espumas de aluminio en perfiles shear web.

Espumas de Aluminio	Procesos de Fabricación	Aleaciones	Espumantes	Espesantes
Tipo poro cerrado	Alporas	2024 - 5052 -	Dolomita (CaMg(CO3)2)	Alúmina
	Formgrip	6001	Hidruro de Titanio (TiH2)	(Al_2O_3)

 Tabla 2 – Combinaciones optimas de aleaciones – espumantes - espesantes para la fabricación de espumas de aluminio con aplicación en aspas eólicas (tabla completa a ser presentada en el trabajo final).

2. REFERENCIAS

1. Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, Protocolo de Kioto. Status of Ratification. Kioto, Japón.2009.

2. Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. Acuerdo de Paris. Paris, Francia. 2015.

3. Ryan, Wiser; Maureen, Hand; Joachim, Seel; Bentham, Paulos. The Future of Wind Energy, Part 3: Reducing Wind Energy Costs through Increased Turbine Size: Is the Sky the Limit? Electricity Markets & Policy Group. United States, 2016.

4. Ryan, Wiser; Karen, Jenni; Joachim, Seel; Erin, Baker; Maureen, Hand; Eric, Lantz; Aaron, Smith. Expert elicitation survey on future wind energy costs. Nature Energy. Analysis. Article number 16135. DOI:10.1038/Energy.2016.135.2016.

5. IEA. Raises its five-year renewable growth forecast as 2015 marks record year. 25 de octubre de 2016.

6. Leon, Mishnaevsky; Jr. Kim, Branner; Helga, Norgaard Petersen; Justine, Beauson; Malcolm, McGugan; Bent, F.Sorensen. Materials or Wind Turbine Blades: An Overview. 9 noviembre 2017.

7. Siemens Gamesa. Proyecto AeroExtreme. https://www.siemensgamesa.com/es-es/descubrir/innovaciones/research-collaboration

8. Siemens Gamesa. Aerogenerador Onshore SG 5.8-170. 2019.

9. Irausquín Castro, Ignacio A; Pérez castellanos, José Luis. Caracterización mecánica de espumas metálicas y su aplicación en sistemas de absorción de energía. Tesis Doctoral, Universidad Carlos III DE Madrid. Madrid, España, 2012.

10. Ying, Zhao; Chenyang, Ma; Dabo, Xin; Ming, Sun, Dynamic mechanical properties of closed-cell aluminum foams with uniform and graded densities. Journal of Materials Research. Cambridge. University of New England. DOI: 10.1557/jmr.2020.157.2020.

11. J., F. Funes, Análisis simplificado de la respuesta estructural de una pala de aerogenerador. 91. 2009

12. D. Giovanni Moraga Ramón, Estudio técnico-económico de diseño y desarrollo de una pala de mini aerogenerador fabricada con material compuesto. Universidad Politécnica de Valencia, España. 2016.

13. J.A. Gutiérrez-Vázquez; J. Oñoro (2008). Espumas de aluminio. Fabricación, propiedades y aplicaciones. Revista de metalurgia, 44 (5) septiembre-octubre, 457-476, 2008 issn:0034-8570 eissn:1988-4222 doi:10.3989/revmetalm.0751

14. Sri Ram, Vikas K.; N. Raghu, Ram; Ch. Kishore, Reddy; V.V. Sridhara, Raju. Process Parameters and Foaming Agents Used in Manufacturing of Aluminium metallic foams. International Journal of Scientific Engineering and Technology ISSN :2277-1581Volume No.4 Issue No.10, pp: 505-510. Noviembre 2015.

15. Mu, Y. L.; Wang, D. D.; He, Y. D.; Yao, G. C. Impact Toughness of Closed-Cell Aluminum Foam. In Materials Science Forum (Vol. 933, pp. 203–208). Trans Tech Publications, Ltd. 2018.



OBTENCIÓN DE COPOLÍMEROS A TRAVÉS DE RECICLADO MECÁNICO DE PE Y POLIAMIDA DE DESHECHO

Agustín Giugnaz⁽¹⁾, Alejandra Costantino⁽¹⁾, Federico Morales⁽¹⁾*, Valeria Pettarin⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): fmorales@fi.mdp.edu.ar

1. RESUMEN

El uso del plástico en la agricultura (denominado plasticultura) tiene la principal finalidad de producir más con el menor número de recursos posible. La plasticultura tiene un triple objetivo, a saber: incrementar la productividad de los cultivos, reducir drásticamente el consumo de agua y generar un uso más racional de los insumos agrícolas. Según datos de CAIP (Cámara Argentina de la Industria Plástica) y de CAPPA (Comité Argentino de Plásticos para la Producción Agropecuaria), se estima que aproximadamente 65.000 toneladas anuales de consumo de plástico está destinado para fabricar diferentes productos para la agricultura, que se consumen en la República Argentina. En el caso particular de films plásticos para efecto invernadero, se estima que hay cubiertas unas 6517 hectáreas según la CAPPA. Estos films están conformados por polietileno de baja densidad que es un polímero con una alta potencialidad de ser reciclado. En el pasado, de hecho, se ha demostrado que el uso de este tipo de desechos con otro tipo de polímeros vírgenes como las poliamidas puede dar lugar a materiales poliméricos con propiedades mecánicas similares, o inclusive en algunos casos mejores que las de sus polímeros vírgenes individualmente y en la mezcla. Esto ocurre porque el polietileno post uso que proviene de los invernaderos sufrieron una foto-oxidación por su constante exposición a los rayos uv. Esta foto oxidación genera grupos C==O activos en el polietileno que pueden reaccionar con los grupos terminales amino de la fase poliamídica dando como resultado un copolímero tipo graft. Estos copolímeros mejoran la compatibilidad entre las dos fases y por ende el desempeño de la mezcla. Este tipo de compatibilización cuando se trabaja con materiales vírgenes se lleva a cabo funcionalizando el polietileno por reacciones con acrylic acid o anhídrido maleico. Esto sugiere que se puede utilizar polietileno naturalmente funcionalizado proveniente de los invernaderos para preparar mezclas de Polietileno/Poliamida con buenas propiedades mecánicas. Las poliamidas además son plásticos ampliamente utilizados en la industria automotriz, industrial y de la construcción. En la mayor parte de estas industrias donde se requiere diversidad en los diseños y tolerancias dimensionales muy reducidas, las poliamidas son sometidas a distintos procesos de conformado en frio, como por ejemplo mecanizado, fresado o torneado. Dichos procesos generan valiosos desechos post industriales de calidad con altísimo potencial de reciclado.

No se ha estudiado hasta el momento la posibilidad de obtener una mezcla 100% reciclada a partir de polietileno naturalmente funcionalizado (proveniente de invernaderos) y poliamida (proveniente del desecho de los distintos mecanizados) como así tampoco sus propiedades mecánicas en configuraciones severas de daño, como por ejemplo fractura o impacto en disco, que resultan más representativas de las solicitaciones a las que son sometidas las piezas finales.