



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE MISIONES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, QUÍMICAS Y NATURALES**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN y DESARROLLO TECNOLÓGICO (CIDeT)

Director: Ing. Andrés Ramón Linares

Revista de Ciencia Y Tecnología

CONSEJO DE DIRECCIÓN

Director: Dr. Rogelio Santos Stampella
Área Bioquímica y Farmacia: Dr. Sergio Andrés Tonon
Área Ingeniería y Tecnología: Dra. María Cristina Area
Área Genética y Biología: Dr. Alberto Sergio Fenocchio

CONSEJO DE EDICIÓN

Área Genética y Biología:

Prof. Ing. Fernando Dulout - U.N. La Plata
Ing. Aveliano Fernández - U.N.N.E.
Dr. Juan L. Santos - U. Comp. de Madrid
Dr. Carlos M. Abatte - PROIMI. Tucumán
Dr. Marcelo Cabada - U.N. Rosario
Dr. Alfredo Recca - Sec. Rec. Nat. y D.S.
Lic. Beatriz A. de Avanza - U.N.N.E.
Dr. Edgardo Romero - U.B.A.
Dr. Claudio J. Bidau - U.N. Misiones
Dr. Mario A. Poli - CNIA-INTA. Castelar

Área Bioquímica y Farmacia:

Dra. Regina de Wikinski - U.B.A.
Dr. Ramón de Torres - U.B.A.
Dr. Eduardo Ercoli - U. N. Cuyo
Ing. Federico Emiliani - INALI. S. Fe
Dra. María M. Elías - U.N. Rosario
Dra. Clara E. López - U.N. Rosario
Dr. Alfredo Zurita - U.N.N.E.

Área Ingeniería y Tecnología:

Dra. Stella Maris Alzamora - U.B.A.
Dra. María A. Tessi - U.N. Litoral
Dr. Roberto Rossi - U.N. Córdoba
Dr. Rodolfo H. Mascheroni - U.N. La Plata
Ing. Martín J. Urbicain - PLAPIQUI. U.N. Sur. CONICET
Ing. José F. Haddad - Fac. Engenharia. SANIPLAN. R. J. Brasil
Ing. Gloria del Carmen Plaza - U.N. Salta
Ing. Roberto Melos - U. de Concepción. Chile
Dr. Jorge Bessone - U.N. Sur. CONICET
Dr. Carlos E. Schvezov - U. N. Misiones
Ing. Hugo E. Poncino - IMAE. U.N. Rosario

Esta Revista es un servicio del CIDET. Está prohibida su venta a terceros como también la reproducción total o parcial con fines comerciales. Los trabajos presentados han sido aceptados para su publicación por el Consejo de Dirección y el Consejo de Edición. La Revista no se hace responsable de las opiniones contenidas en los artículos, siendo de responsabilidad exclusiva de los autores de los mismos. La edición de la Revista cuenta con el apoyo económico de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales y la Fundación Fac.Cs.Ex.Qcas. y Naturales.

Toda correspondencia relacionada a la Revista, debe ser dirigida a: Sr. Director del CIDeT / Félix de Azara 1.552 / 3300 POSADAS. Misiones. Rep. Argentina / Teléfono: 54 - 3752 - 422186 - Fax: 54 - 3752 - 425414- E-mail: cidet@fceqyn.unam.edu.ar



EDITORIAL UNIVERSITARIA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE MISIONES

San Luis 1870 - C. P. 3300

Posadas - Misiones - Telefax (03752) 428601

Diseño: Sergio Manela

Armado de interiores y cubierta: Francisco A. Sánchez

Revisión de texto: Hedda Giraudó

Revisión de texto en inglés: Cristina E. Mayol, M. A.

Hecho el depósito de la Ley 11723

Impreso en Argentina

ISSN: 0329-8922

Revista de Ciencia y Tecnología

ÍNDICE

4b

AÑO 4 / N° 4b / 2002

- 5** EDITORIAL
- 6** INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA
Metodología para la evaluación de la durabilidad de una pasarela pensil en madera / Campos, J. A. O.; Oliveira, F. G. R.; Sales, A.
- 12** El análisis de los ciclos de carga en los ensayos para determinar las propiedades de rigidez y resistencia de la madera/ Morales, E. A.; Rocco Lahr, F. A.
- 20** Algunas propiedades de paneles de madera aglomerada fabricados con angico, madera del nordeste de Brasil / Nascimento, M. F.; Rocco Lahr, F. A.
- 26** Evaluación de materiales tobáceos modificados como adsorbentes de CO₂ y CH₄ / Hall Gómez, D.; Volzone, C.; Hülsken, A.; Ortega, J.; Caro, J. F.
- 33** Caracterización mecánica de tela unidireccional de fibras de carbono y fibras de vidrio / Fiorelli J.; Dias, A. A.
- 39** Primeros estudios de la transición de estructura columnar-equiaxial en aleaciones aluminio-silicio-cobre y aluminio-cobre / Ares, A. E.; Triveño Ríos, C.; Caram, R.; Schvezov, C. E.
- 47** Predicción de las estructuras columnar y equiaxial durante la solidificación de aleaciones plomo estaño / Ares, A. E.; Gueijman, S. F.; Schvezov, C. E.
- 54** Modelado del calor latente durante la solidificación de aleaciones binarias base aluminio, zinc y níquel / Ares, A. E.; Gueijman S. F.; Schvezov C. E.
- 61** Evaluación del ataque corrosivo localizado en aceros inoxidables de alto cromo expuestos a medios oxidantes clorurados / Ruiz, E. R.; Stampella, R. S.; Méndez, C. M.
- 68** Estudio de la degradación de envases de hojalata recubierta empleando espectroscopía de impedancia electroquímica / Albani O. A.; Ternouski C. E.; Ruiz, E. R.; Stampella, R. S.
- 75** Algunos aspectos fundamentales del sistema titanio-hidrógeno / Elías, R. J.; Corso, H. L.; Gervasoni, J. L.
- 82** Reactividad con cloro de una mezcla SM₂O₃-CeO₂ / Esquivel, M. R.; Bohé A. E.; Pasquevich D. M.
- 90** NORMAS Y PROCEDIMIENTO PARA PUBLICACIONES

EDITORIAL

Es este un número especial de nuestra joven revista: por primera vez se edita un número totalmente dedicado a trabajos presentados en un evento científico. Se trata de las Jornadas SAM-CONAMET-AAS 2001, el evento científico anual de la Sociedad Argentina de Metalurgia, la Sociedad Chilena de Metalurgia y Materiales, y la Asociación Argentina de Soldadura. Las Jornadas se realizaron aquí, en la ciudad de Posadas, desde el 12 al 14 de septiembre de 2001. El Presidente de la Comisión Organizadora fue el Dr. Carlos Schvezov, docente de nuestra Universidad y miembro del Comité de Edición de esta revista.

Agradecemos a los señores participantes de las Jornadas SAM-CONAMET-AAS 2001 que eligieron la Revista de Ciencia y Tecnología para publicar los resultados de sus trabajos de investigación. Todas estas producciones fueron evaluadas y aprobadas para su publicación por miembros del Comité de Edición de la revista, siguiendo los mismos procedimientos e idénticos parámetros de calidad técnico-científica normales en nuestra publicación periódica.

Esperamos que la calidad de este número de la Revista de Ciencia y Tecnología sea satisfactoria y del agrado de todos nuestros lectores.

Hasta el próximo número. ●

Ing. ANDRÉS R. LINARES
DIRECTOR DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN
Y DESARROLLO TECNOLÓGICO - (CIDeT)

M

METODOLOGÍA PARA LA EVALUACIÓN DE LA DURABILIDAD DE UNA PASARELA PENSIL EN MADERA

¹Campos, J. A. O. / ¹Oliveira, F. G. R. / ²Sales, A.

¹EESC/USP/Interunidades/Brasil - janaoc@sc.usp.br e fabiana@sc.usp.br

²DECiv/UFSCar/Brasil, Via Washington Luiz, km 235. São Carlos - DECiv - CCET - UFSCar. almir@lactec.org.br

METHODOLOGY FOR THE EVALUATION OF THE DURABILITY OF A WOODEN PENSILE CATWALK

ABSTRACT

The present methodology was carried out to evaluate a pensile catwalk located on the Piracicaba river in the state of São Paulo (Brazil). As ancillary tools for the proposed methodology non destructive techniques were used, among which stand out: visual classification, technique of ultrasonic sound waves and electric meter for the determination of humidity tenors of the wood. Complementary mock-ups were done aiming at the comparison of the values of physical and mechanical properties obtained from field work with those obtained in the laboratory. In this context it was possible to propose a methodology for evaluation of the durability of wood pieces present in the catwalk studied.

KEY WORDS: wood, wood structure, durability, non destructive methods, pensile catwalk

RESUMEN

La presente metodología fue realizada con la idea de permitir la evaluación de una pasarela pensil localizada sobre el río Piracicaba en el Estado de São Paulo (Brasil). Como herramientas auxiliares para la proposición de esta metodología se utilizaron técnicas no destructivas, entre las cuales se destacan: clasificación visual, uso de técnica de ultrasonido y uso de medidor eléctrico para la medición de los tenores de humedad de las piezas de madera estudiadas. Se realizaron ensayos complementarios objetivando comparaciones de los valores de las propiedades físicas y mecánicas obtenidas en el campo, con los determinados en el laboratorio. En este contexto fue posible proponer una metodología para la evaluación de la durabilidad de piezas de madera presentes en la pasarela investigada.

PALABRAS CLAVES: madera, estructura de madera, durabilidad, métodos no destructivos, pasarela pensil.

INTRODUCCIÓN

Según Oliveira (2000) [1], se pueden utilizar métodos no destructivos para la evaluación mecánica de piezas construidas en madera. Estas presentan ventajas en relación con los métodos convencionales, entre los cuales merecen ser destacados: la posibilidad de evaluar la integridad estructural de una pieza sin la extracción de cuerpos de prueba; mayor rapidez para analizar una gran población y versatilidad para adecuarse a una rutina patronizada en una línea de producción. Por lo tanto, la evaluación no destructiva propicia resultados económicos y eficientes cuando es utilizada en estructuras de madera en trabajos.

En este contexto, la durabilidad de piezas estructurales de madera en uso puede ser evaluada por medio de métodos no destructivos, en los cuales es innecesaria la extracción de cuerpos de prueba, una vez que la evaluación es hecha con los propios elementos estructurales.

Con la idea de evaluar la durabilidad de la madera de la estructura en uso, fue necesario el estudio detallado de algunos métodos no destructivos en función de las propiedades requeridas en el campo para una comparación posterior con los datos obtenidos en el laboratorio. Los métodos enfatizados en este trabajo tratan de la evaluación visual, del uso de técnicas de ultra sonido y de la utilización de un equipo apropiado para la obtención de valores de tenores de humedad de las piezas evaluadas.

Teniendo en cuenta la revisión de la literatura de la presente investigación, también fue propuesto un sistema de clases de riesgos para maderas brasileñas, con el objetivo de auxiliar la proposición de la metodología para evaluación de la durabilidad de la madera. Con la utilización de estas clases de riesgos, puede ser posible utilizar de manera más racional la diversidad de las especies de maderas existentes en las florestas nativas brasileñas, además de permitir la diseminación del uso de esencias de reforestamiento como el pino y el eucalipto, disminuyendo el impacto ambiental relativo a la utilización de los recursos de las florestas tropicales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se definió la estructura de madera en trabajo para ser evaluada y se identificaron los elementos en estructuras para ser estudiados. Para la evaluación de la durabilidad y condiciones de uso de las piezas definidas, se realizaron ensayos de campo que permitieron una clasificación visual juntamente con la identificación de las especies botánicas de los elementos.

Como análisis inicial de las propiedades físicas y mecánicas, fueron medidos los tenores de humedad re-

queridos y se realizaron ensayos de campo con utilización de técnicas de ultra sonido.

Con el objetivo de obtener datos comparativos de referencia para las características investigadas en campo, se efectuaron ensayos de laboratorio en piezas de la misma especie y libres de defectos, los cuales permitieron evaluar la viabilidad del uso del ultra sonido en campo para elementos de madera en trabajo.

Elección de la estructura de la madera que va a ser evaluada

Los criterios definidos para la elección de la estructura evaluada fueron: estructura en trabajo con edad superior a cinco años y que posea elementos con diferentes grados de exposición; existencia de documentación referente al proyecto, a las dimensiones y al memorial descriptivo; posibilidad de acceso a los elementos estructurales, de modo que permita la experiencia.

La pasarela pensil en madera localizada en la ciudad de Piracicaba, en el Estado de São Paulo (Brasil), se encuadra en todos los requisitos definidos. Su proyecto fue presentado en 1991, siendo ejecutado en 1992 y con una edad actual de ocho años de servicio. Presenta toda la documentación referente al proyecto, a las dimensiones y al memorial descriptivo, siendo el "Laboratorio de Maderas y de Estructuras de Madera" (LaMEM) de la Escuela de Ingeniería de São Carlos (EESC) de la Universidad de São Paulo (USP) el responsable del proyecto y ejecución de la obra.

Definición de los elementos de madera en estructuras

Para la definición de los elementos de madera que son investigados se consideran como parámetros principales: la facilidad de acceso para la realización de los ensayos de campo, la adecuada representatividad en cuanto a las solicitaciones predominantes, y las condiciones de riesgo de biodeteriorización.

En este contexto se definió el tablero de la pasarela como elemento adecuado para el estudio de la presente investigación. Sus tablas presentan un acceso fácil para la investigación y pueden ser subdivididas en trechos de acuerdo con las interligaciones entre estas y los demás componentes de la pasarela.

Identificación de las especies botánicas

Analizándose el proyecto y memorial descriptivo referente a la pasarela pensil sobre el río Piracicaba, se utilizó como especie botánica para la construcción del tablero el Eucalipto tereticornis tratado como el preservador hidrosoluble CCB, en autoclave por proceso vacío-presión, en la industria PREMA de Rio Claro, Estado de São

Paulo. El nombre científico de esta especie es *Eucalyptus tereticornis* y de acuerdo con la NBR 7190/97 [2], presenta un valor medio característico para sus propiedades de $f_{c0}=57,7$ MPa, $E_{c0}=17198$ MPa y $r_{ap(12\%)}=899$ kg/m³.

Clasificación visual en los ensayos de campo

Para facilitar la identificación y clasificación de los diversos defectos y ocurrencias de deterioraciones de cada elemento del tablero en estudio, se hizo una subdivisión en tres grandes trechos, y se analizaron los puntos de interface del tablero con los demás componentes de la pasarela.

Dos de estos trechos tratan de las extremidades del tablero de la pasarela que dan acceso al Engenho Central (Treacho 1) y a la Rua do Porto (Treacho 3) en tanto que el otro trecho se trata de la parte central y suspensa de la pasarela que presenta contacto más activo con las aguas de condensación del río.

Durante esta etapa, todas las piezas superiores del tablero fueron enumeradas, de tal forma que los números que identifican a las tablas de cada uno de los trechos (detalles de la Figura 1) representan la posición real de cada pieza del conjunto, permitiendo facilitar la investigación.

Verificación de los tenores de humedad en los ensayos de campo

Para la verificación de los tenores de humedad de la madera de los elementos definidos para el presente estudio, se utilizó un medidor de humedad para maderas modelo DL 2000 fabricado por la DIGISYSTEM.

Este equipo permite la adecuación de treinta y tres grupos de especies de madera con la variación de temperatura de 0°C a 95°C, posibilitando medidas del tenor de humedad de 6% a 60%.

Las tablas del tablero investigadas fueron elegidas en función de la representatividad de las condiciones de exposición. De este modo, se eligieron tablas en elevado grado de riesgo de biodeteriorización y piezas en condiciones favorables relativas a la permanencia de la durabilidad.

Utilización de técnicas de ultra sonido en los ensayos de campo

Los ensayos de ultra sonido utilizaron el equipo SYLVATEST ilustrado en la Figura 2. Este equipo es indicado para piezas de tamaño estructural y utiliza transductores con frecuencia de 22 kHz.

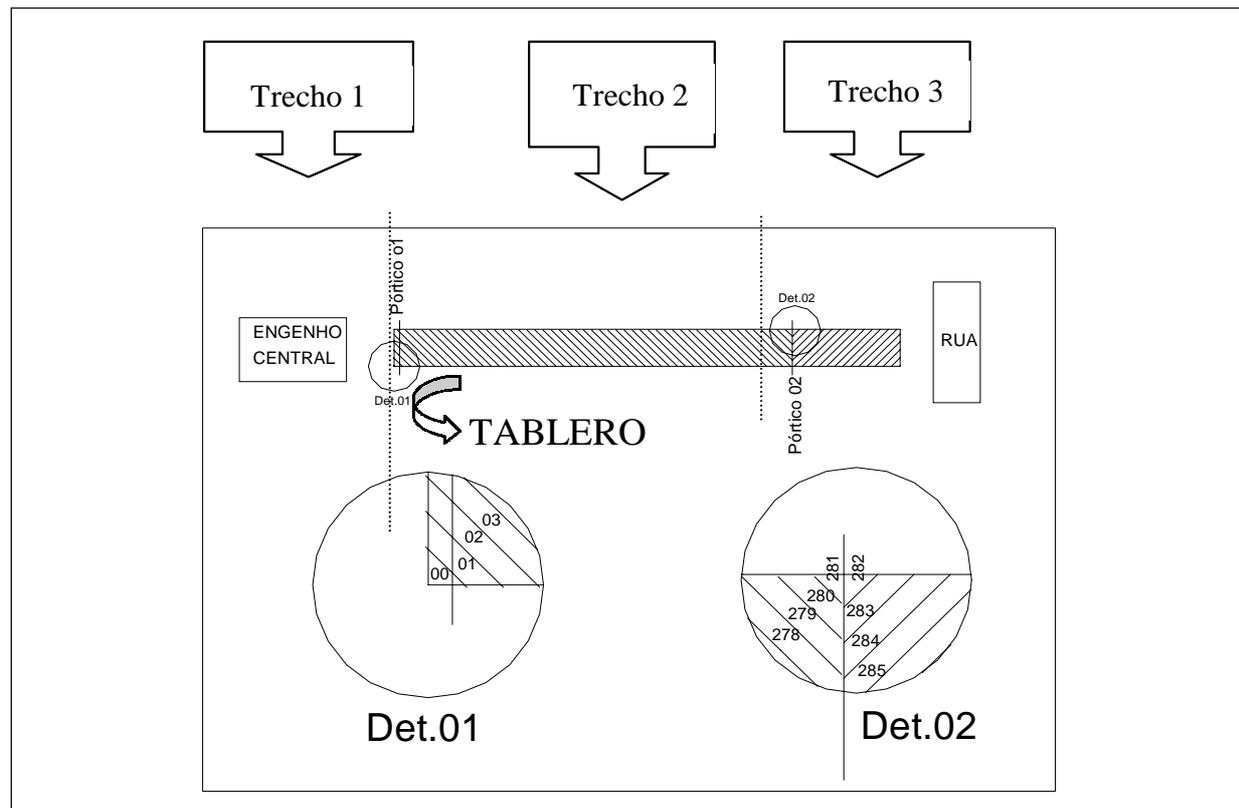


FIGURA 1: Definición de los tres trechos para análisis del tablero



FIGURA 2: Equipo SYLVATEST utilizado para la obtención del coeficiente de la matriz de rigidez de la madera.

Para la definición de las tablas del tablero que fueron investigadas se consideró como principal parámetro la ausencia de defectos tales como nudos, rajaduras y grietas. Con esto fue posible obtener resultados confiables para la técnica aplicada de ultra sonido.

Ensayos complementarios en el laboratorio

Con el objetivo de comparar y obtener parámetros de referencia para las características investigadas en el campo, se seleccionaron dos vigas de madera con dimensiones de 6 cm x 12 cm x 300 cm sin defectos y de la misma especie botánica de las tablas componentes del tablero, Eucalipto tereticonis. Estas vigas seleccionadas fueron adquiridas por LaMEM en el Horto Forestal de Rio Claro en 1993 y se encontraban en condición de humedad seca al aire para la región de São Carlos.

Se realizaron ensayos en laboratorio, de acuerdo con la NBR 7190/97 [2], para la determinación de las siguientes propiedades: tenor de humedad, densidad aparente, resistencia a la compresión paralela a las fibras y módulo de elasticidad en la compresión paralela a las fibras. Para la obtención del módulo de elasticidad en la flexión estática se siguieron las recomendaciones de ASTM – American Society for Testing and Materials [3].

Se determinó el coeficiente de la matriz de rigidez aplicándose gel en las extremidades de las piezas de madera, y a continuación se hicieron tres lecturas del tiempo de propagación de la onda: en el centro de la pieza y en la parte superior e inferior, de acuerdo con lo ilustrado en la Figura 3.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Clasificación visual en los ensayos de campo

Como el tablero está compuesto por tablas superpuestas, una camada de tablas se localiza en la parte superior y la otra en la parte inferior del tablero.

En los tres trechos analizados, las tablas superiores presentan grietas ocasionadas por la acción de las aguas

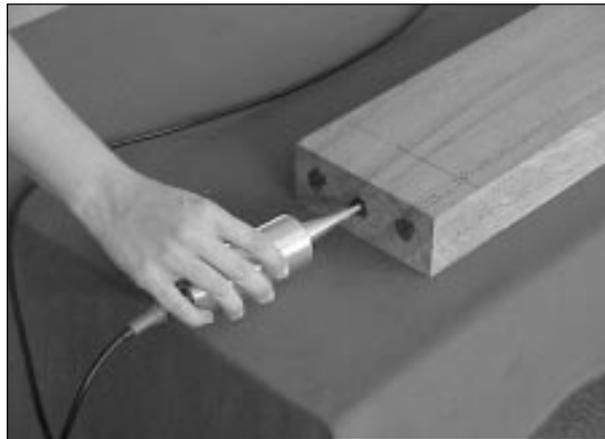


FIGURA 3: Posición de los transductores y visualización de los tres puntos analizados.

de precipitación y radiación solar que predisponen a la madera a ciclos de secado y rehumedecimiento. Por otro lado, las tablas inferiores presentan contacto activo con las aguas de condensación del río y se encuentran sujetas a la acumulación de residuos provenientes de la parte superior del tablero. Como consecuencia se tiene: alto tenor de humedad que implica el ataque de hongos y perjuicios en cuanto a la permanencia del producto preservante CCB.

Valores de los ensayos obtenidos en el campo

Fueron determinados los tenores de humedad y los coeficientes de la matriz de rigidez en diversas regiones de las tablas superiores de la pasarela, de acuerdo con la subdivisión por trechos propuesta anteriormente. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1: Tenores		
	U (%)	C _{UL} (MPa)
n	30	14
Media	13,6	20622
Mínimo	8,2	15331
Máximo	20,1	23671
CV	18,1	10,9

Valores de los ensayos complementarios obtenidos en el laboratorio

En la experiencia en el laboratorio se obtuvieron valores de algunas propiedades físicas y mecánicas descritas anteriormente, la de la especie botánica Eucalipto

tereticornis. En la Tabla 2 están presentados los resultados de esta etapa de la experiencia.

Propuesta de un sistema de clases de riesgos para maderas brasileñas

Adoptándose el estudio de DÉON (1989) [4] como referencia principal, se elaboró un sistema de clases de riesgos relatándose ejemplos de tipologías de estructuras que pueden pertenecer a la clasificación descripta. Este sistema está dividido en cinco clases distintas que serán descriptas a continuación.

La Clase 1 trata de la estructura de la madera aislada del suelo y protegida contra todos los riesgos de rehumedecimiento. Esas condiciones de exposición son las más favorables para la aplicación de la madera en la construcción civil. A pesar de todo se debe verificar la posibilidad de ataque de las piezas por agentes que deterioren la madera seca y adoptar medidas preventivas equivalentes a las situaciones detectadas. Esa categoría de exposición puede ser verificada en escaleras, puertas, rodapiés, mobiliarios, entre otros. Se nota la incidencia de esta categoría en interiores, siendo piezas utilizadas generalmente en carpintería.

La Clase 2 trata de la estructura de la madera bajo abrigo pero en contacto permanente con fuentes de humedad. En esta categoría de empleo es que ocurren los incidentes de conservación más frecuentes, debido a un optimismo exagerado implicando una ausencia de precaución. A pesar de que la madera se encuentra protegida y aislada de la humedad con el suelo, se debe verificar si esta presenta contacto permanente con la fuente de humedad. Se tiene que estudiar la posibilidad de rehumedecer la madera por medio de agua de condensación o simplemente por minúsculos filtros de agua. Esta categoría engloba casos en que la madera presenta contacto con albañilerías húmedas o cuando está presente en las piezas

de instalación de aire acondicionado, en armarios debajo de piletas, en baños, entre otros.

La Clase 3 trata de la estructura de la madera aislada del suelo pero expuesta a la intemperie. En esta clase de exposición la única fuente de humedecimiento está constituida por la lluvia y las aguas de condensación. Para las maderas aisladas del suelo y expuestas a la intemperie la acción del agua es intermitente, y en el caso que se estanque en las grietas o conexiones abiertas de los elementos de la madera se puede desarrollar un ataque por agentes degradantes tanto en las partes húmedas como en las partes sanas (DÉON, 1989) [4]. En estas condiciones de exposición, las piezas de madera se encuentran generalmente empleadas en estructuras externas.

La Clase 4 trata de la estructura de la madera en contacto directo con el suelo y bajo intemperie. Verificándose las condiciones de exposición de las maderas en uso que pertenecen a esta clase, se percibe que el contacto directo con el suelo expone a este material a las variaciones de humedad y a los residuos orgánicos que están en la superficie del apoyo. A su vez, la variación del clima permite que la estructura sufra cambios constantes de temperatura, esté en contacto directo con los rayos ultravioleta y se exponga a las variaciones de humedad. En algunos casos se necesita emplear la madera en estas condiciones de exposición, siendo las principales: durmientes de vías ferroviarias, postes de telecomunicación y de transmisión de energía eléctrica, cercas, estacas, entre otros.

La Clase 5 trata de la estructura de la madera inmersa en agua dulce. En la condición de humedad saturada, las paredes celulares llegan a un máximo de hinchazón creando aberturas dentro de la matriz polimérica (IPT, 1986) [5]. De acuerdo con DÉON (1989) [4], cuando la madera se encuentra en parte sumergida, la porción que emerge se presenta expuesta a la degradación. La condi-

Tabla 2: Resultados de los ensayos complementarios obtenidos en el laboratorio

	U (%)	$\rho_{ap, 12\%}$ (MPa)	f_{co} (MPa)	E_{co} (MPa)	E_M (MPa)	C_{LL} (MPa)
n	8	8	4	4	4	4
Media	14,3	0,986	58582	17310	16339	19124
Mínimo	13,8	0,949	55446	14693	14730	16575
Máximo	14,8	1,025	61048	20717	17796	21447
CV	2,7	2,0	3,5	13,4	8,7	9,8

ción se parece a la clase de exposición en que la pieza se encuentra en contacto permanente con la fuente de humedad. Los casos críticos de esta categoría están en las estructuras presentes en las obras fluviales, tales como: elementos componentes de pasarelas o puentes, estacas que en parte están debajo del nivel de la napa freática, entre otros.

La Clase 6 trata de la estructura de la madera sumergida en agua salada o salubre. En esta categoría de exposición las maderas son susceptibles a los ataques de agentes deterioradores marinos. La evolución y gravedad de los ataques están relacionados con la salinidad, con la temperatura del agua y con la contaminación eventual. Se puede decir que la aplicación de la madera en aguas salubres se encuentra subordinada a la utilización y al estudio de técnicas detalladas de preservación. Se nota la incidencia de esta categoría en regiones del litoral, pudiendo ser verificada principalmente en los puertos, puentes o pasarelas.

CONCLUSIONES

Realizándose ensayos no destructivos en el campo a saber: clasificación visual de los elementos de la estructura investigada, tales como la medición de los tenores de humedad por medio del equipo DIGISYSTEM y uso de técnicas de ultra sonido con el equipo SYLVATEST, es posible verificar las condiciones en cuanto a la durabilidad de las piezas de madera en uso. Como parámetro de referencia para análisis de los datos experimentales obtenidos en el campo, se hacen ensayos de laboratorio para la caracterización de algunas propiedades físicas y mecánicas requeridas para la misma especie. Se comparan los resultados experimentales obtenidos en campo con los determinados en el laboratorio para verificar las condiciones actuales de durabilidad de las piezas de madera en uso.

De esta forma, la clasificación visual de los elementos de la estructura investigada, adicionada a las comparaciones entre las propiedades físicas y mecánicas de la madera en trabajo con las piezas estudiadas en el labora-

torio, permitirán dirigir la evaluación de la durabilidad de la madera.

Teniendo en cuenta la revisión de la literatura de la presente investigación, fue propuesto un sistema de clases de riesgos para maderas brasileñas con el objetivo de auxiliar esta evaluación. Para los casos en que la evaluación de la durabilidad conduzca a la necesidad de reparos, se pueden indicar procedimientos que consideren la rehabilitación de los elementos.

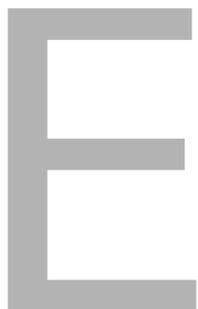
Por lo tanto, la metodología desarrollada y utilizada en la presente investigación permitió una evaluación eficaz de la durabilidad de piezas estructurales utilizadas en pasarelas de madera.

AGRADECIMIENTOS

A FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – por el financiamiento e incentivo otorgados. ●

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Oliveira, F. G. R.; Sales, A.** (2000). *Propagação de ondas acústicas na madeira*. En: “Encontro brasileiro de madeira e de estruturas de madeira”, 7. São Carlos, São Paulo, Brasil. Anais, Cd-rom, arquivo digital.
2. **Associação brasileira de normas técnicas.** NBR-7190/97 – *Projeto de Estruturas de Madeira*. Rio de Janeiro, ABNT, 1997.
3. **American society for testing and materials** (1984). *Methods of Static Tests of Timbers in Structural Sizes*. ASTM D198-84. Philadelphia, PA.
4. **Déon, G.** (1989). *Manual de preservação das madeiras em clima tropical*. França - Centre Technique Forestier Tropical: Department du CIRAD, 1989. 116p.
5. **Instituto de pesquisas tecnológicas do Estado de São Paulo s.a. – IPT.** (1986). *Manual de preservação de madeiras*. São Paulo, v.1., 702p.



EL ANÁLISIS DE LOS CICLOS DE CARGA EN LOS ENSAYOS PARA DETERMINAR LAS PROPIEDADES DE RIGIDEZ Y RESISTENCIA DE LA MADERA

¹Morales, E. A. M. / ²Rocco Lahr, F. A.

¹ Universidade de São Paulo - Área Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais - Av. Trabalhador São-carlense, 400, Centro. CEP: 13566 - 590, São Carlos, São Paulo, Brasil.

² Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos - Departamento de Engenharia de Estruturas - Av. Trabalhador São-carlense, 400, Centro. CEP: 13566 - 590, São Carlos, São Paulo, Brasil.

ANALYSING LOADING CYCLES IN TEST TO DETERMINE WOOD STIFFNESS AND STRENGTH

ABSTRACT

The NBR 7190/1997 of Brazilian Technical Standard Association (ABNT) adopts three *loading cycles* for *test* to determine wood *stiffness* and *strength*. Based on recommendations of ABNT methods and on the statistical analysis of *modulus of elasticity* (E) values obtained in compression, tension and bending *tests* carried out with Cambará Rosa (*Erismia sp*) and Eucalipto Grandis (*Eucalyptus grandis*) species, we verify that the second and third cycles furnish statistically equivalent E values. This analysis suggests that the third *loading cycle* is not necessary.

KEY WORDS: wood, modulus of elasticity, tests, loading cycles.

RESUMEN

El texto normativo NBR 7190/1997 de la Asociación Brasileña de Normas Técnicas (ABNT), adopta tres *ciclos de carga* en los *ensayos* para la determinación de las propiedades de rigidez y resistencia de la *madera*. A partir de las recomendaciones de tal documento y del análisis estadístico de los valores de los *módulos de elasticidad* (E) obtenidos en los *ensayos* de compresión, tracción y flexión realizados con probetas de Cambará Rosa (*Erismia sp*) y Eucalipto Grandis (*Eucalyptus grandis*), se observa que el segundo y tercer *ciclo de carga* proporcionan valores de E estadísticamente equivalentes. El análisis sugiere que el tercer ciclo de carga es innecesario.

PALABRAS CLAVES: madera, módulo de elasticidad, ensayos, ciclos de carga.

INTRODUCCIÓN

El estudio de las maderas y de su caracterización mecánica es de fundamental importancia para que se pueda alcanzar mejor utilización de ese material, al lado de otros materiales cuyas propiedades son muy conocidas, cualesquiera sean los segmentos industriales comprometidos.

Muchos estudios han sido conducidos con el objetivo de caracterizar a la madera de diferentes especies, en varios países, pero el tema está todavía muy lejos de agotarse. En particular en Brasil, a partir de la adopción en el texto revisto de NBR 7190/1997, algunos de los ensayos para la caracterización físico-mecánica como los de compresión paralela al grano, compresión perpendicular al grano, tracción paralela al grano y flexión estática, pasaron a ser realizados con dos ciclos de cargas previas, y el ciclo final a partir del cual es hecha la determinación de los valores de la resistencia y del correspondiente módulo de elasticidad.

Analizando los referidos ciclos, surgen diversas preguntas, algunas de las cuales son discutidas aquí.

Para los ensayos, ¿serían realmente imprescindibles tres ciclos de carga?

La eventual suspensión del tercer ciclo de carga, ¿llevaría al comprometimiento de la representatividad de los resultados obtenidos en los ensayos?

Para situar mejor el problema son presentadas, al lado de las recomendaciones de ensayo contenidas en el documento normativo brasileño, las indicaciones de los métodos de ensayo internacionales más representativos. Son citados los métodos propuestos por la AFNOR (Association FranVaise de Normalization), por la ASTM (American Society for Testing and Materials), por la COPANT (Comisión Panamericana de Normalización), por la ISO (International Organization for Standardization), además de NBR 6230, antiguo MB – 26 (Brasil).

Por lo que se presenta en la Tabla 1, a continuación, es posible observar que el método ISO es el único –entre los examinados- que recomienda la realización de un ciclo más de carga en los ensayos para la determinación de las propiedades de resistencia y rigidez de la madera.

En la bibliografía consultada no se encontraron artículos que presenten justificativos para la adopción de

Tabla 1: Principales requerimientos de los ensayos de compresión paralela y perpendicular al grano, tracción paralela al grano y flexión estática, de acuerdo con las normas ISO, ASTM, COPANT, AFNOR, NBR 6230 y NBR 7190

Ensayo	Norma	Dimensiones			N° de Ciclos de Carga
		a (cm)	h (cm)	l (cm)	
Compresión Paralela al Grano	ISO [1]	2,0	2,0	3,0 ó 6,0	1
	ASTM [2]	5,0	5,0	20,0	1
	COPANT [3]	5,0	5,0	20,0	1
	AFNOR [4]	2,0	2,0	6,0	1
	NBR 6230 [5]	2,0	2,0	3,0	1
	NBR 7190 [6]	5,0	5,0	15,0	3
Flexión Estática	ISO [7]	2,0	2,0	30,0 ó 38,0	3
	ASTM [2]	5,0	5,0	76,0	1
	COPANT [8]	5,0	5,0	15,h	1
	AFNOR [9]	2,0	2,0	34,0	1
	NBR 6230 [5]	2,0	2,0	30,0	1
	NBR 7190 [6]	5,0	5,0	115,0	3
Compresión Perpendicular al Grano	ISO [10]	2,0	2,0	3,0 ó 6,0	1
	ASTM [2]	5,0	5,0	15,0	1
	COPANT [11]	5,0	5,0	15,0	1
	NBR 7190 [6]	5,0	5,0	10,0	3
Tracción Paralela al Grano	ISO [12]	0,5 a 1,0	1,0 a 2,0	5,0 a 10,0	1
	ASTM [2]	2,5	2,5	45,0	1
	COPANT [13]	2,5	2,5	45,0	1
	NBR 7190 [6]	2,0	5,0	>35,0	3

Tabla 2: Principales recomendaciones en los ensayos de la NBR 7190

Ensayo	Velocidad de carga (MPa/minuto)	Módulo de Elasticidad (MPa)	Resistencia (MPa)
Compresión Paralela al Grano	10	$E_{CO} = \frac{\sigma_{50\%} - \sigma_{10\%}}{\epsilon_{50\%} - \epsilon_{10\%}}$	$f_{CO} = \frac{F_{CO,max}}{A}$
Flexión Estática	10	$E_W = \frac{(F_{50\%} - F_{10\%})l^3}{(V_{50\%} - V_{10\%})4bh^3}$	$f_M = \frac{Pl}{\frac{bh^2}{6}}$
Compresión Perpendicular al Grano	10	$E_{CO} = \frac{\sigma_{50\%} - \sigma_{10\%}}{\epsilon_{50\%} - \epsilon_{10\%}}$	(*) Figura 1
Tracción Paralela al Grano	10	$E_{CO} = \frac{\sigma_{50\%} - \sigma_{10\%}}{\epsilon_{50\%} - \epsilon_{10\%}}$	$f_{tO} = \frac{F_{tO,max}}{A}$

ciclos de carga, ni tampoco que se posicionen contrariamente a tal procedimiento. En otras palabras, no están disponibles otras informaciones bibliográficas que posibiliten la comparación con los resultados obtenidos en este trabajo.

De esta forma, se necesitó dar especial atención a la parte experimental de la investigación, desde la preparación de las probetas hasta la ejecución propiamente dicha de los ensayos. Con esto se buscó la generación de datos seguros y significativos para fundamentar futuras providencias de carácter normativo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los ensayos fueron realizados de acuerdo con las recomendaciones de la NBR 7190 resumidos en sus aspectos más notables en la Tabla 2. Los respectivos símbolos están presentados en la sección posterior.

En la Figura 1, a título de ilustración, se presenta el diagrama para la obtención de resistencia convencional de la madera en la compresión perpendicular al grano. La Figura 2 muestra el diagrama de los ciclos de carga aplicados en probetas de acuerdo con la NBR 7190. En el eje

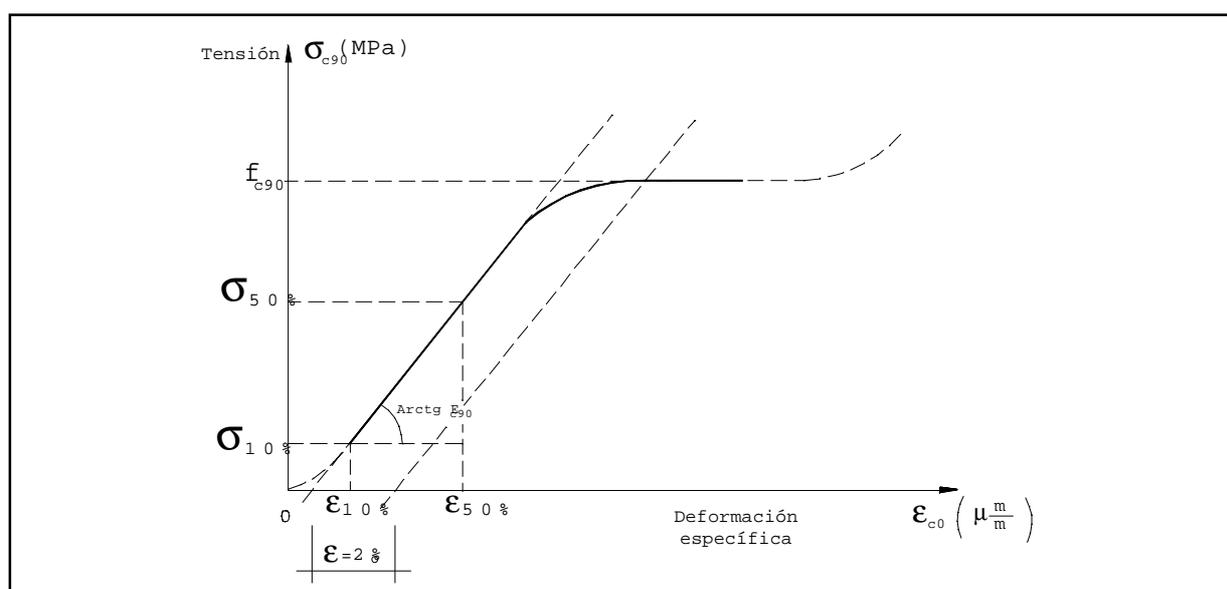


FIGURA 1: Diagrama de esfuerzos-deformaciones para la determinación de resistencia de la madera en la dirección perpendicular al grano.

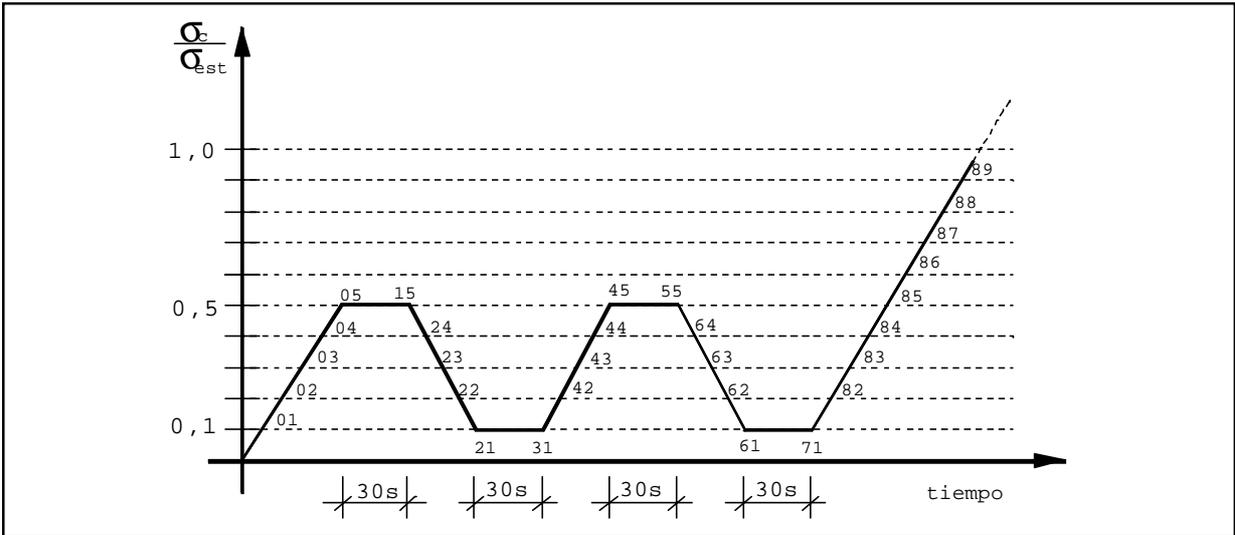


FIGURA 2: Diagrama de carga para determinar la rigidez de la madera a la compresión paralela al grano, compresión perpendicular al grano, tracción paralela al grano y flexión estática

de las coordenadas están representados los valores de la razón $\frac{\sigma_c}{\sigma_{est}}$ entre la tensión aplicada en la probeta y el valor de la resistencia estimada en el ensayo preliminar. En el eje de las abscisas está representado el tiempo, en segundos.

En el experimento fueron utilizadas dos especies de las dicotiledóneas: Cambará Rosa (*Erismia sp*), con densidad media 0,6 g/cm³, y el Eucalipto Grandis (*Eucalyptus grandis*) con densidad media 0,7 g/cm³, ambas en humedad de 12%. Fueron ensayadas doce probetas por especie, como indica el anexo B de la NBR 7190.

El Cambará Rosa tiene parénquima visible a simple vista, en franjas cortas o largas tangenciando o envolviendo los poros visibles a simple vista, en la mayoría de los medios, solitarios y múltiples con obstrucción por túlides, rayos visibles a través de lente en la extremidad y en la fase tangencial, duramen de coloración variando de beige a rosado. Su presencia se observa en la Floresta Tropical Amazónica, dispersa principalmente en el Estado de Pará y en el norte del Estado de Mato Grosso. El origen del material estudiado es del norte del Estado de Mato Grosso.

El Eucalipto Grandis tiene parénquima visible a través de lente, vasicéntrico, escaso y ocasionalmente disperso, poros visibles a simple vista, numerosos, medios, raramente con obstrucciones, rayos visibles a través de lente en la extremidad y en la fase tangencial, duramen de coloración fuertemente rosada. Su presencia se observa en las áreas de reforestación en las regiones sur y sureste de Brasil. El lugar de origen del material estudiado es Telémaco Borba, Paraná [14].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de los módulos de elasticidad para las doce probetas de Cambará Rosa y Eucalipto Grandis en los tres ciclos de carga están mostrados en las Tablas 3, 4, 5 y 6.

Las anotaciones E1, E2 y E3 representan, respectivamente, los valores de los módulos de elasticidad obtenidos en el primero, segundo y tercer ciclos de carga.

En el análisis de los resultados, para eliminar la variabilidad inherente al material, los valores de los módulos de elasticidad en el primero, segundo y tercer ciclos de carga fueron divididos por el valor del módulo de elasticidad del primer ciclo.

Se utilizó el procedimiento “comparación de pares”, a través del cual fue investigada la equivalencia estadística entre los valores de los módulos de elasticidad obtenidos en el primero y segundo ciclos, así como los obtenidos en el segundo y tercer ciclos de carga.

En la comparación de pares, a partir de los conjuntos de “n” resultados, es generado un tercero, correspondiente a las diferencias entre los valores de los conjuntos originales.

Si el cero pertenece al intervalo de confianza de la media de las diferencias (m), los valores analizados pueden ser considerados estadísticamente equivalentes.

En el presente estudio, como es usual en análisis de esta naturaleza, fue considerado el nivel de confiabilidad de 95%.

Como fueron realizados doce ensayos por especie, se presentó la situación de pequeñas muestras y, por consiguiente, en la determinación del intervalo de la media de las diferencias se utilizaron los parámetros correspon-

Tabla 3: Valores de módulo de elasticidad en ensayos de tracción paralela al grano

Probetas	Cambará Rosa			Eucalipto Grandis		
	E1 (MPa)	E2 (MPa)	E3 (MPa)	E1 (MPa)	E2 (MPa)	E3 (MPa)
1	12002	11656	11689	16114	17614	17030
2	11887	11398	11079	14799	15500	15582
3	13995	13122	13271	18640	16423	16694
4	12652	12241	12525	20737	19631	19121
5	10620	10034	10584	11188	11568	11835
6	16193	15349	15569	21016	24196	23727
7	11545	11257	11056	14373	14835	14568
8	10677	10289	10616	19243	20617	20223
9	13544	13400	13253	12442	13656	13546
10	11428	11277	11045	21452	20875	20988
11	15759	15370	15416	20006	20644	24410
12	14142	14299	14001	18593	17756	17836

Tabla 4: Valores de módulo de elasticidad en ensayos de compresión paralela al grano

Probetas	Cambará Rosa			Eucalipto Grandis		
	E1 (MPa)	E2 (MPa)	E3 (MPa)	E1 (MPa)	E2 (MPa)	E3 (MPa)
1	9721	9496	9537	19115	18708	18414
2	11021	10613	10664	15218	16186	16113
3	13544	13412	13232	26805	23588	22976
4	12378	11959	11725	21752	24897	24897
5	11995	11297	11511	22986	26867	26523
6	15762	14683	14524	22789	24407	24121
7	10820	11042	10722	13338	14361	14667
8	10720	9886	10156	19984	19793	19421
9	17159	16684	16621	19215	19125	18439
10	15691	15119	15119	11812	11812	12963
11	14890	14586	14822	26181	25531	25373
12	13981	13726	13859	21291	23335	23075

Tabla 5: Valores de módulo de elasticidad en ensayos de compresión perpendicular al grano

Probetas	Cambará Rosa			Eucalipto Grandis		
	E1 (MPa)	E2 (MPa)	E3 (MPa)	E1 (MPa)	E2 (MPa)	E3 (MPa)
1	721	686	684	970	1071	941
2	962	896	909	687	796	782
3	977	885	862	593	727	673
4	1020	945	963	589	709	667
5	831	734	722	584	735	651
6	1237	1187	1062	327	453	457
7	906	800	810	938	1072	1047
8	889	776	790	456	543	524
9	1150	1006	968	220	251	253
10	1016	922	941	284	330	323
11	1237	1087	1068	297	339	378
12	984	886	908	308	366	360

Tabla 6: Valores de módulo de elasticidad en ensayos de flexión estática

Probetas	Cambará Rosa			Eucalipto Grandis		
	E1 (MPa)	E2 (MPa)	E3 (MPa)	E1 (MPa)	E2 (MPa)	E3 (MPa)
1	10096	9857	9556	14931	14811	14731
2	12337	13406	13192	13817	13851	13646
3	12859	12970	12751	16702	17566	17480
4	7772	8320	8427	29783	30441	30274
5	14278	14391	14323	20366	19366	19889
6	11199	11837	11915	16872	17054	17107
7	-	-	-	12985	13299	13235
8	12170	12478	12145	16185	16209	17628
9	6384	6278	6227	14042	14202	14202
10	11949	12985	13127	11232	11879	12007
11	12173	12545	12399	18893	19055	19187
12	-	-	-	14573	14787	14846

Tabla 7: Intervalos de confianza 95% de la media de las diferencias (μ)

Ensayos	Intervalos de confianza de μ para Cambará Rosa		Intervalos de confianza de μ para Eucalipto Grandis	
	Ciclos 1 y 2	Ciclos 2 y 3	Ciclos 1 y 2	Ciclos 2 y 3
Compresión Paralela al Grano	$0,016 \leq \mu \leq 0,050$	$-0,010 \leq \mu \leq 0,010$	$-0,088 \leq \mu \leq 0,015$	$-0,020 \leq \mu \leq 0,024$
Compresión Perpendicular al Grano	$0,075 \leq \mu \leq 0,113$	$-0,015 \leq \mu \leq 0,029$	$-0,239 \leq \mu \leq -0,145$	$-0,012 \leq \mu \leq 0,080$
Tracción Paralela al Grano	$0,018 \leq \mu \leq 0,044$	$-0,018 \leq \mu \leq 0,012$	$-0,074 \leq \mu \leq 0,022$	$-0,046 \leq \mu \leq 0,028$
Flexión Estática	$-0,062 \leq \mu \leq 0,004$	$-0,003 \leq \mu \leq 0,019$	$-0,029 \leq \mu \leq 0,005$	$-0,026 \leq \mu \leq 0,008$

dientes a la distribución “t” de Student. La síntesis de los resultados de este análisis está mostrada en la Tabla 7.

No todos los intervalos de confianza 95% de la media de las diferencias entre los valores de E obtenidos en el primero y en el segundo ciclos de carga contienen el cero, tanto para el Cambará Rosa como para el Eucalipto Grandis. Esto evidencia la no equivalencia entre los mencionados resultados, destacando la conveniencia de que sean realizados por los menos dos ciclos de carga en los ensayos para la determinación de las propiedades mecánicas consideradas.

Por otro lado, el cero pertenece a todos los intervalos de confianza 95% de la media de las diferencias entre los resultados de E obtenidos en el segundo y en el tercer ciclos de carga, tanto para el Cambará Rosa como para el Eucalipto Grandis.

Por lo tanto, queda demostrado que son suficientes dos ciclos de carga en los mencionados ensayos.

CONCLUSIÓN

El análisis de los resultados obtenidos para el método de elasticidad en los tres ciclos de carga propuestos por la NBR 7190/1997 indica que el tercer ciclo puede ser suprimido de los ensayos de compresión paralela al grano, compresión perpendicular al grano, tracción paralela al grano y flexión estática sin el comprometimiento de la representatividad de los resultados obtenidos. Actualmente se encuentra en fase final la investigación incluyendo cinco especies más de madera de amplia gama de densidades, objetivando la obtención de datos que confirmen las conclusiones presentadas en este trabajo.●

SÍMBOLOS

$e_{10\%}$ = Deformación correspondiente a 10% de la resistencia estimada

$s_{10\%}$ = Tensión correspondiente a 10% de la resistencia estimada (MPa)

$e_{50\%}$ = Deformación correspondiente a 50% de la resistencia estimada

$s_{50\%}$ = Tensión correspondiente a 50% de la resistencia estimada (MPa)

A = Área de la sección transversal (m²)

$F_{10\%}$ = Tensión correspondiente a 10% de la carga (MPa)

$F_{50\%}$ = Tensión correspondiente a 50% de la carga (MPa)

$F_{co, max}$ = Máxima carga de compresión aplicada en la probeta (N)

$F_{to, max}$ = Máxima carga de tracción aplicada en la probeta (N)

P = Fuerza aplicada (N)

$V_{10\%}$ = Deflación en la carga de 10% (cm)

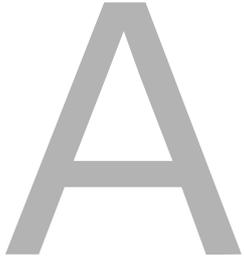
$V_{50\%}$ = Deflación en la carga de 50% (cm)

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (CNPq) por el soporte financiero proporcionado al desenvolvimiento de esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **International Organization For Standardization. ISO 3787.** *Wood – Test methods – Determination of ultimate stress in compression parallel to grain.* 1ra. Ed. Geneve, p. 1-2. 1976.
2. **American Society For Testing And Materials. ASTM D-143.** *Standard methods of testing small clear specimens of timber.* Philadelphia, p. 12-16. 1982.
3. **Comisión Panamericana De Normas Técnicas Copant R 464.** *Método de determinación de la compresión axial o paralela al grano.* Buenos Aires, p. 1-4. 1972.
4. **L'association Française De Normalisation. AFNOR B 51-007.** *Bois – Méthodes d'essais – essai de compression axiale.* París, p. 1-4. 1942.
5. **Associação Brasileira De Normas Técnicas. NBR 7190.** *Projeto de estruturas de madeira –Anexo B.* Río de Janeiro, p. 50-58, 65-67. 1997.
6. **Associação Brasileira De Normas Técnicas. MB 26.** *Ensayos físicos e mecânicos de madeiras.* Río de Janeiro, p. 8-12. 1940.
7. **International Organization For Standardization. ISO 3349.** *Wood – Determination of modulus of elasticity in static bending.* 1ra. Ed. Geneve, p. 1-3. 1975.
8. **Comisión Panamericana De Normas Técnicas. COPANT R 555.** *Método de ensayo de flexión estática.* Buenos Aires, p. 3-9. 1973.
9. **L'association Française De Normalisation. AFNOR. B 51-009.** *Bois – Méthodes d'essais – Essai de choc ou flexion statique.* París, p. 1-4. 1942.
10. **International Organization For Standardization. ISO 3132.** *Wood – Testing in compression perpendicular to grain.* 1ra. Ed. Geneve, p. 1-2. 1975.
11. **Comisión Panamericana De Normas Técnicas. COPANT R 466.** *Método de determinación de la compresión perpendicular al grano.* Buenos Aires, p. 1-5. 1973.
12. **International Organization For Standardization. ISO 3345.** *Wood –Determination of ultimate tensile stress parallel to grain.* 1ra. ed. Geneve, p. 1-2. 1975.
13. **Comisión Panamericana De Normas Técnicas. COPANT R 742.** *Método de ensayo de tracción paralela al grano.* Buenos Aires, p. 1-10. 1973.
14. **Rachid, C.** *Identificação e descrição da madeira de 12 espécies do gênero Eucalyptus.* Primeiro relatório de atividades processo FAPESP, p. 11. Jan. 1991.



ALGUNAS PROPIEDADES DE PANELES DE MADERA AGLOMERADA FABRICADOS CON ANGICO, MADERA DEL NORDESTE DE BRASIL

¹Nascimento, M. F. / ²Rocco Lahr, F. A.

¹Universidade de São Paulo - Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Av. Trabalhador São-carlense, 400, Centro, CEP : 13566 - 590, São Carlos, São Paulo, Brasil.

²Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos - Departamento de Estruturas, Av. Trabalhador São-carlense, 400, Centro, CEP : 13566 - 590, São Carlos, São Paulo, Brasil.

SOME PROPERTIES OF PARTICLEBOARD MANUFACTURED WITH ANGICO - WOOD FROM THE NORTHEAST OF BRAZIL

ABSTRACT

In this work some stiffness strength properties of particleboards produced Angico (*Anadenanthera macrocarpa*) wood of the Northeast of Brazil were studied. The tests were conducted according to the recommendations of ASTM 1037/1996, and the modulus of rupture and modulus of elasticity were determined. The properties of the particleboards studied reached high values compared with the commercial products. This is an important conclusion about the convenience of employing Angico wood to obtain particleboards.

KEY WORDS: particleboard, northeast wood, static bending

RESUMEN

En este trabajo son presentadas algunas propiedades de resistencia y rigidez de paneles de partículas de madera, producidos con madera de la especie Angico (*Anadenanthera macrocarpa*), del nordeste del Brasil. Los ensayos fueron realizados teniendo en cuenta las recomendaciones del documento normativo 1037/1996, de la ASTM, habiendo sido determinados la resistencia convencional y el módulo de elasticidad en la flexión. Los resultados obtenidos fueron superiores a los de las propiedades de los paneles usualmente comercializados. Esto permite considerar a la madera Angico como satisfactoria para la producción de paneles de madera aglomerada.

PALABRAS CLAVES: madera aglomerada, madera nordeste, flexión estática

INTRODUCCIÓN

En Brasil, la concentración de las investigaciones tecnológicas se establece en las regiones del sur y sudeste del país, quedando las demás prácticamente al margen del interés de los investigadores.

Por lo tanto, estudiar materiales de esas regiones abarca no solo el contexto tecnológico, sino que envuelve también aspectos de interés social y económico.

La región nordeste de Brasil está compuesta por nueve Estados: Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Bahia, Piauí, Sergipe, Alagoas, Maranhão y Pernambuco (ver Figura 1). Su área es de aproximadamente 1.600.000 km², siendo 800.000 km² de vegetación característica denominada “caatinga”.

La propuesta de producción de paneles de partículas con maderas del nordeste tiene como objetivo alcanzar la perspectiva de aprovechamiento sustentado de los recursos naturales de la región, ampliando no solo los horizontes de la investigación sino también las informaciones tecnológicas para subsidiar nuevas iniciativas empresariales.

En el caso específico de este trabajo, se estudia la posibilidad de la aplicación de la madera de Angico (*Anaderanthera macrocarpa*) en la producción de paneles de partículas. Como se trata de un trabajo pionero, no hay cómo proceder en la comparación de los resultados con los obtenidos por otros autores.

PANELES DE MADERA AGLOMERADA

Las paneles de madera aglomerada son fabricados con partículas de madera aglutinadas por medio de resina y, enseguida, prensadas. Las principales fuentes de materia prima utilizadas por los fabricantes son: residuos industriales; residuos de exploración forestal; maderas de calidad inferior no utilizables de otra forma, y maderas provenientes de trato “silvicultural” de forestas. Los paneles de madera aglomerada son indicados para varias aplicaciones; entre ellas se destacan el uso en la fabricación de muebles y la construcción civil (Valença *et al.*, 2000).

Los principales productores de madera aglomerada son: Alemania, con 17% de la producción mundial, y los EE.UU. con 14%. Brasil detenta 2% de la fabricación de paneles de madera aglomerada. En la Tabla 1 está representada la situación de consumo mundial de los paneles de madera aglomerada.

Según Valença *et al.* (2000), los centros mobiliarios brasileños son los principales mercados consumidores de aglomerados, empleando de 80 a 90% de la producción brasileña. La inexistencia de unidades productoras de aglomerados en el nordeste de Brasil puede representar un potencial incentivo para la instalación de fábricas en la región, cuya demanda sobrepasa 330 mil m³/año, un valor altamente expresivo.



FIGURA 1: Mapa de Brasil destacando sus regiones

Tabla 1: Consumo mundial de paneles de aglomerado

Consumo de paneles de aglomerado (1000m3)									
Año	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997*	1998*
Sin revestimiento	26,86	24,74	23,83	23,37	23,11	23,48	22,73	22,33	22,43
Revestido	23,82	23,77	25,81	27,43	28,24	29,89	30,14	30,13	33,65
Total	50,68	48,51	49,64	50,80	51,35	53,37	52,87	54,45	56,08

*estimativa. Fuente: Valença (2000)

Especies de maderas del nordeste brasileño

Lima (1996) registra que la “*caatinga*” del nordeste dispone de diversificadas especies nativas forrajeras, que no fueron utilizadas de modo racional. No ha habido preocupación por su potencial y por el uso de las tierras, y tampoco por las condiciones ambientales. Esto provoca serios problemas de degradación de los recursos naturales.

La utilización racional de las especies del nordeste brasileño debe, necesariamente, pasar por dos puntos fundamentales. Uno de ellos se refiere a las informaciones técnico-científicas que podrán ser generadas sobre la base de trabajos de investigación realizados en instituciones brasileñas, como es el caso de este trabajo. El otro se relaciona con la urgencia de establecer un programa centrado en las más modernas técnicas silviculturales para que se viabilice la perennidad de la oferta de materia prima. De esta forma, los resultados de la investigación tendrán plenas condiciones de transformarse en potencialidades industriales, con bajo impacto ambiental y posibilidades de producción diversificada.

MATERIALES Y MÉTODOS

Descripción de la especie utilizada

En el desenvolvimiento de este trabajo, se optó por el empleo de la madera de especie Angico (*Anadenanthera macrocarpa* Benth), de la familia Leguminosa Mimosóideas.

Según Braga (1960), el Angico es un árbol de tronco más o menos tortuoso y mediano, de corteza gruesa, muy rugosa, con hendiduras y rojiza. Su madera viene siendo utilizada en tablados, vigas, parquet, muebles, aplicaciones en carpintería, ruedas de ingenios, leña y carbón. La

corteza es rica en tanino, pudiendo llegar a un porcentaje superior al 30%. Forma parte del paisaje “*sertaneja*”* donde vegetan con más frecuencia. Ocurre en todo el nordeste.

Fabricación de los paneles de aglomerado

Los paneles de aglomerado, utilizando la madera del nordeste brasileño, fueron producidos siguiendo las siguientes etapas.

Trozado de los troncos

Se obtuvieron tres troncos de aproximadamente 150 cm de largo y 20 a 27 cm de diámetro. Los troncos, incluyendo la corteza, fueron procesados en la astilladora, produciendo astillas de 1,0 cm a 2,5 cm.

Formación de los troncos

Las astillas fueron secadas al aire durante tres meses hasta llegar a un tenor de humedad de 8% a 12%, y pesadas en balanza con precisión de 0,01 g. Enseguida se adicionó adhesivo a base de urea fenol formaldeído, en cantidad correspondiente a 10% del peso total de las astillas, y agua inherente a 5% de ese peso. Después de la mezcla, las astillas fueron prensadas a 22DeN/cm² y 150°C durante ocho horas, tiempo necesario para la total acomodación de estas y secamiento del adhesivo.

La prensa utilizada fue construida en el “*Laboratório de Madeiras e de Estruturas de Madeira*” (LaMEM), del Departamento de “*Engenharia de Estruturas*” (SET), de la “*Escuela de Engenharia de São Carlos*” (EESC), de la Universidad de São Paulo (USP) (ver Figura 2). La prensa está compuesta por platos de acero macizos para asegurar una distribución uniforme y constante de la temperatura en toda la superficie, que es distribuida a través de resistencias eléctricas embutidas en los platos.

* Sertaneja: paisaje desértico, rústico, agreste, del nordeste brasileño.



FIGURA 2: Prensa construida en el “Laboratório de Madeiras e Estruturas de Madeira”

Obtención de las probetas

Fueron obtenidas, en total, seis probetas, a partir de los tableros producidos de acuerdo con la indicación anterior. Las probetas fueron ensayadas en temperatura ambiente y humedad próxima a 12%. Fueron seguidas, en los ensayos, las recomendaciones de ASTM 1037/1996 – “Métodos de ensayos normalizados para evaluar las propiedades de las fibras de madera y de los paneles de partículas”.

Las planchas fueron evaluadas a través del ensayo de flexión estática, con la determinación de la resistencia y del módulo de elasticidad en la flexión estática, como se observa en la Figura 3.

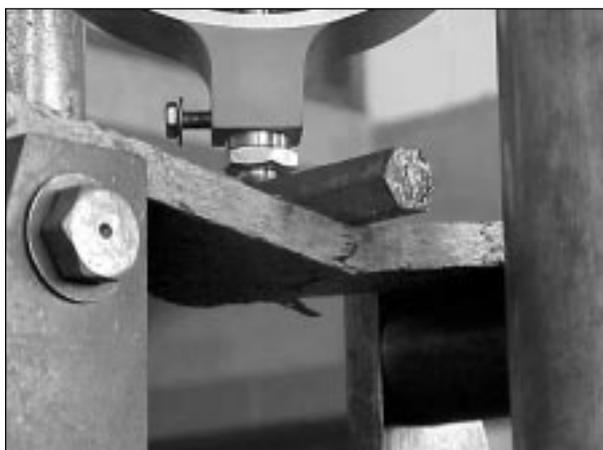


Figura 3: Ensayo de flexión estática

En la realización del ensayo se adoptó la velocidad de la carga dada por la expresión 1; el módulo de ruptura (o resistencia “convencional” en la flexión) fue obtenido por la expresión 2; el límite de proporcionalidad por la expresión 3 y el módulo de elasticidad por la expresión 4, dados por el documento normativo mencionado.

$$N = \frac{Zl^2}{6d} \tag{1}$$

$$R = \frac{3Pl}{2bd^2} \tag{2}$$

$$Spl = \frac{3p_1l}{2bd^2} \tag{3}$$

$$E = \frac{Pl^3}{4bd^3y_1} \tag{4}$$

Donde:

- N: velocidad de ensayo, en mm/min;
- Z: tasa de unidad de tensión en la fibra, 0,005 mm/mm;
- L: longitud de la probeta, en mm;
- b: ancho, en mm;
- d: espesura, en mm;
- R: resistencia convencional o módulo de ruptura, en DeN/cm²;
- P: carga de ruptura, en DeN;
- Spl: tensión límite de proporcionalidad, en DeN/cm²;
- P₁: carga en límite de proporcionalidad, en DeN;
- E: módulo de elasticidad, en DeN/cm²;
- y₁: deformación central de la carga en el límite de proporcionalidad, en cm.

PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos en los ensayos de las probetas son presentados en la Tabla 2.

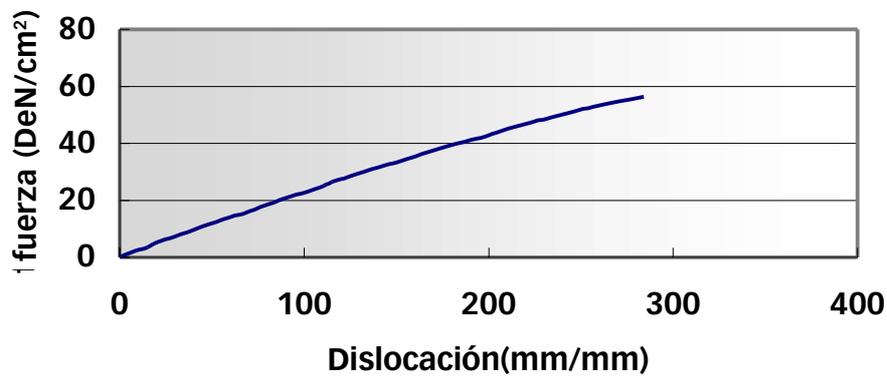
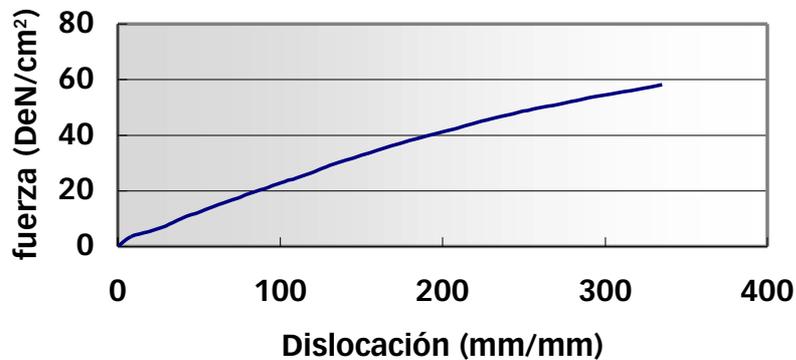
Las Figuras 4 y 5 corresponden a los gráficos de deformación en función de la fuerza aplicada para las probetas ensayadas.

Discusión de los resultados

En este ítem se presentan los resultados de la resistencia convencional y del módulo de elasticidad en la flexión de los paneles de aglomerado disponibles en el comercio, comparándolos con los obtenidos en este trabajo, Tabla 3.

Tabla 2: Resultados obtenidos en los ensayos de prueba

Muestras	d (mm)	L (mm)	P (DeN)	N (mm/min)	R (DeN/cm ²)	Spl (DeN/cm ²)	E (DeN/cm ²)
CP 1	14,66	240	63	3,27	138	109	30352
CP 2	14,37	240	62	3,34	143	89	32165
CP 3	14,42	240	55	3,32	124	100	41049
CP 4	6,90	240	15	6,95	148	105	39612
CP 5	7,70	240	19	6,23	152	126	40557
CP 6	6,85	240	20	6,85	191	153	61023

**FIGURA 4:** Diagrama representativo de la fuerza por dislocación para el cuerpo-de-prueba 1**FIGURA 5:** Diagrama representativo de la fuerza por dislocación para el cuerpo-de-prueba 2**Tabla 3:** Comparación entre propiedades de paneles de aglomerado

Paneles de aglomerado	Resistencia a flexión	Módulo de elasticidad
Encontradas en la literatura*	120 a 200 DeN/cm ²	25000 a 50000DeN/cm ²
Fabricadas con la especie Angico	150 DeN/cm ²	39000 DeN/cm ²

* Valores presentados por NAKAMURA (1982), OLMOS (1992) y WWW.eucatex.com.br (2001).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos para los paneles de aglomerado fabricados con madera del nordeste brasileño, especie Angico, fueron bastante satisfactorios. Al comparar los valores de la resistencia convencional y del módulo de elasticidad en la flexión estática encontrados en la literatura para los paneles de aglomerado existentes en el mercado, con los de los paneles fabricados con el Angico (ver Tabla 3), los fabricados con Angico presentaron resultados superiores, lo que evidencia mayor resistencia y mayor rigidez

Los resultados son buenos indicativos para admitir la eficiencia del producto en las diversas aplicaciones para las cuales son indicados los paneles de aglomerado. ●

AGRADECIMIENTOS

A FAPESP – “Fundacion de Amparo a Pesquisa de São Paulo” por el apoyo en el desenvolvimiento del trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Luciano**, J. L. S. *Plantas Forrageiras das Caatingas. Usos e Potencialidades*. EMBRAPA. Petrolina. Pernambuco. 1996.
2. **Valença**, A. C. *et al. Painéis de madeira aglomerada*. En: “Revista da Madeira”. p.14-19. 2000.
3. **Olmos**, M. A. C. *Equipamento e Processo de Fabricação de Chapas Aglomeradas a partir de resíduos de madeira*. São Carlos. 1992. 112 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.
4. **Braga**, R. *Plantas do Nordeste, especialmente do Ceará*. Natal. Rio Grande do Norte. 1960.
5. **Lorenzi**, H. *Árvores Brasileiras*. 2da. ed. “Manual de Identificação e Cultivo de Plantas Arbóreas Nativas do Brasil”. Instituto Plantum de Estudos da Flora Ltda. São Paulo. 1998.
6. **Nakamura**, R. M. *et al. Aglomerado de Mistura de Espécies Tropicais da Amazônia*. Ministério da Agricultura. Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal. Departamento de Economia Florestal. Série Técnica nº 4. Brasília. 1982.
7. **American Society for testing materials**. D 1037/96 - *Métodos de ensaios normalizados para avaliar as propriedades das fibras de madeira e painéis de partículas*. Philadelphia. 1996. p. 1-8.

E

EVALUACIÓN DE MATERIALES TOBÁCEOS MODIFICADOS COMO ADSORBENTES DE CO₂ Y CH₄

¹Hall Gómez, D./ ²Volzone, C./ ¹Hülksen, A./ ²Ortiga, J./ ¹Caro, J. F.

¹Asentamiento Universitario Zapala - Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional del Comahue - UNC. 12 de Julio y Rahue, (8340) Zapala, Prov. Neuquén. Tel. 54 2942

421847. e-mail: unc@zapala.com.ar.

²Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica - CETMIC-CONICET - C.C.49, Cno. Centenario y 506, (1897) M. B. Gonnet, Prov. Buenos Aires. Tel. 54 221 4212365.

e-mail: volzcris@netverk.com.ar

EVALUATION OF MODIFIED TOBACEOUS MATERIALS AS ADSORBENTS OF CO₂ AND CH₄

ABSTRACT

Two tobaceous minerals from Neuquén, Argentina, with different alteration degrees were used in this work. Both minerals were chemically modified to evaluate the adsorption capacity of CO₂ and CH₄ gases. The samples were milled passing 200 mesh (<74 mm), and were processed to < 2 mm size fraction to evaluate the influence of the clay components. The materials were treated with 3N and 6N HCl solutions at boiling temperature during 3 hours. The samples before and after treatment were characterised by chemical analysis and X-ray diffraction (XRD). Equilibrium adsorption was measured using a standard volumetric apparatus. Samples before and after treatments were outgassed at 100°C for 12 h prior to measurement. Gas adsorption was measured at 25°C and 1 kg cm⁻². The adsorption capacity of the gases were analysed in correlation with structural changes originated in different treatment conditions.

KEY WORDS: tobaceous materials, adsorption, gases, carbon dioxide, methane.

RESUMEN

Dos minerales tobáceos de la provincia de Neuquén, Argentina, con diferente grado de alteración, fueron utilizados en este trabajo. Los mencionados minerales fueron modificados químicamente con el objeto de evaluar su utilización como materiales adsorbentes de los gases CO₂ y CH₄. Las muestras fueron tratadas con soluciones de ácido clorhídrico 3 N y 6 N en ebullición, durante tres horas. Los tratamientos fueron realizados sobre muestra molida pasante M:200 (< 74 mm) y sobre fracción < 2 mm, para analizar la influencia del componente arcilloso. Los sólidos fueron caracterizados por análisis químico y por difracción de rayos X. Las adsorciones de los gases fueron medidas en un equipo volumétrico a 25°C y 1 kg/cm², previa desgasificación a 100°C. La capacidad de adsorción de los minerales tobáceos modificados fueron correlacionados con los cambios estructurales ocasionados por el tratamiento ácido.

PALABRAS CLAVES: materiales tobáceos, adsorción, gases, dióxido de carbono, metano.

INTRODUCCIÓN

Existen en Neuquén extensos depósitos de materiales tobáceos con diferente grado de alteración. Las tobas son rocas piroclásticas que, por alteración, con paso a montmorillonita y cristobalita dan por resultado bentonita. Adsorciones de gases sobre montmorillonitas modificadas han comenzado hace escasos diez años [1].

Las activaciones ácidas realizadas a bentonitas han originado un producto adsorbente de determinados gases [2]. Estudios anteriores [3-4] indican que materiales tobáceos, luego de ser sometidos a tratamientos, modifican fundamentalmente su estructura y muestran cambios en la capacidad de adsorción de gases. La retención de gases nocivos es un tema de interés general, fundamentalmente los referidos a contaminación ambiental.

Teniendo en cuenta que estos materiales abundan en la naturaleza, es posible aumentar su valor agregado, haciéndolos útiles para determinadas aplicaciones. En este caso el objetivo del estudio es analizar algunos aspectos estructurales luego de cambios sufridos por tratamientos con ácido clorhídrico, y evaluar su capacidad de adsorción de CO_2 y CH_4 .

MATERIALES Y MÉTODOS

Para este estudio fueron seleccionados dos materiales tobáceos, de diferentes yacimientos de la provincia de Neuquén, denominados M1 (Toba Barda Negra) y M6 (Toba Bajo de los Pozones).

Las rocas fueron previamente molidas hasta obtener un producto pasante M: 200 ($< 74 \mu\text{m}$). Para evaluar la influencia del componente arcilloso de los materiales se efectuó un corte granulométrico por debajo de 2 mm por sedimentación. Las muestras fueron denominadas M1f y M6f, donde f corresponde a la fracción arcilla.

Las características de los materiales fueron modificadas químicamente por tratamiento con soluciones de ácido clorhídrico de concentraciones 3 N y 6 N a temperatura de ebullición y reflujo, fijando en tres horas el tiempo de tratamiento. La relación sólido/líquido fue de 2%. Finalizada la activación, la separación del sólido se realizó por filtrado al vacío, lavando hasta eliminar exceso de electrolitos.

Posteriormente al tratamiento las muestras fueron denominadas M1-3, M1-6, M1f-3, M1f-6, M6-3, M6-6, M6f-3, M6f-6.

Para evaluar la capacidad de retención de los gases CO_2 y CH_4 en los materiales naturales y tratados, se realizaron ensayos en un equipo volumétrico a 25°C y a 1 kg/cm^2 , previa desgasificación a 100°C . Los análisis quí-

micos de los minerales naturales y activados fueron realizados por ICP (*Inductively Couple Plasma*), bajo las normas ISO 9002.

Para seguir los cambios estructurales de las muestras se utilizó un difractómetro de rayos X equipado con un goniómetro Phillips PW 3020, con un tubo de ánodo de cobre, a una tensión de 40 kV y 20 mA de intensidad con filtro de Ni.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

La Figura 1 muestra que mineralógicamente el material tobáceo M1 está constituido principalmente por cuarzo, feldespato y mineral arcilloso (interestratificado de esmectita-illita). La fracción inferior a 2 mm del material concentra el componente arcilloso y se observa una disminución importante de cuarzo y feldespato (Figura 2).

El tratamiento con ácido clorhídrico originó alteraciones en la estructura de la toba M1 (Figura 1), generando un alto grado de amorfización para ambas concentraciones analizadas (3N y 6N), observándose una banda característica de sílice amorfa entre los $15 - 30^\circ$ de 2θ .

Luego de los tratamientos se observa una disminución importante del componente esmectítico, mientras que la illita, el cuarzo y los feldespatos resistieron al tratamiento, quedando como componentes mayoritarios de la muestra.

El tratamiento ácido sobre la fracción arcilla ($< 2 \mu\text{m}$) también originó un producto altamente amorfo (Figura 2). A pesar de existir en este material una mayor proporción de mineral arcilloso (esmectita-illita) los tratamientos produjeron un aumento del contenido relativo de illita y la desaparición casi completa del componente esmectítico.

La Tabla 1 muestra la composición química de las muestras M1 y M1f naturales y tratadas. La concentración del material arcilloso en la muestra M1f se ve reflejada en una disminución del cociente $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{TiO}_2 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, lo cual se debe a una reducción importante del contenido de sílice (componente del cuarzo y también del feldespato) y en menor proporción del Al_2O_3 , CaO y K_2O , como componentes de los feldespatos. Por lo tanto, la relación menor de sílice a los otros óxidos de la muestra M1f respecto a la M1 es originada por el corte granulométrico.

Analizando la composición química de las muestras M1 y M1f activadas, se puede observar que el tratamiento ácido ha removido un importante porcentaje de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO y Na_2O , y en menor proporción CaO y K_2O aumentando de esta manera el porcentaje de SiO_2 en la muestra (Tabla 1). Esto se ve reflejado en un incremen-

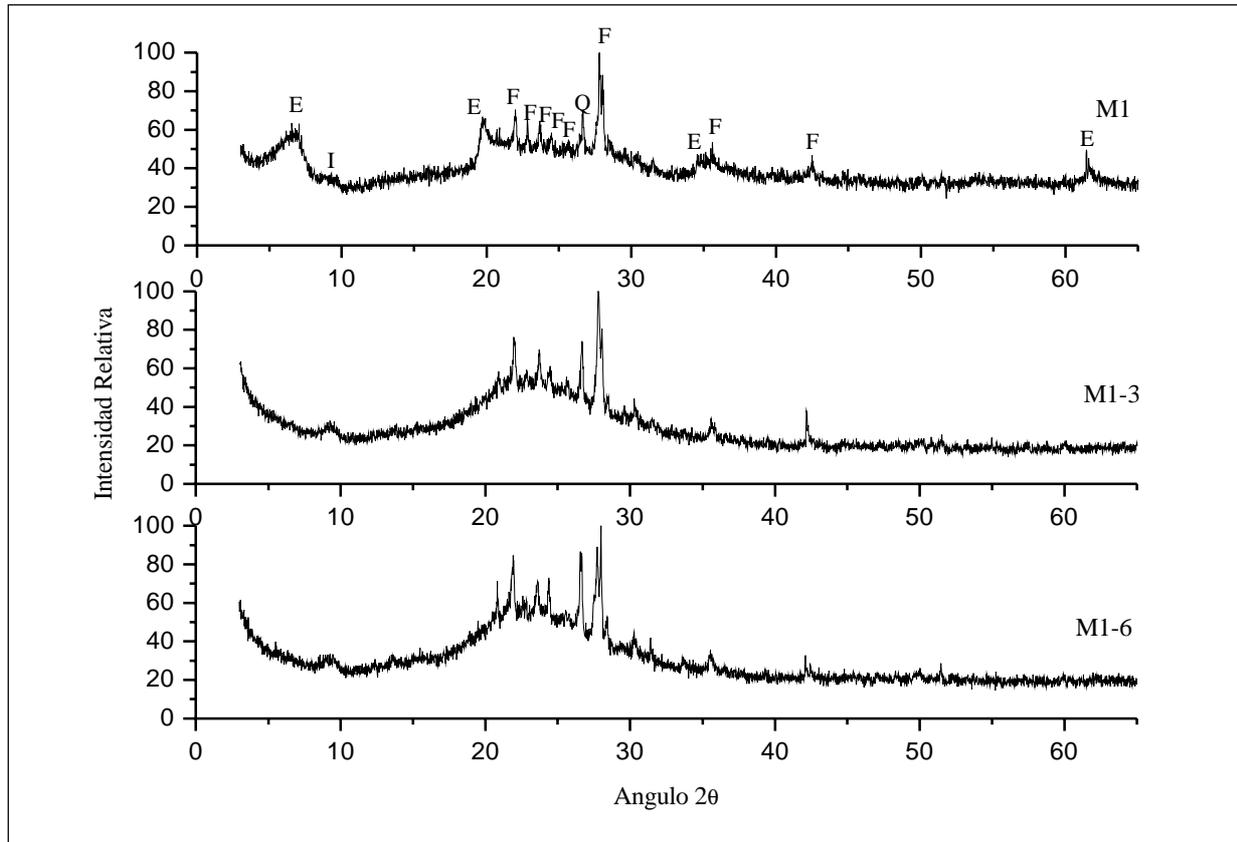


FIGURA 1: Difractograma de la muestra M1 natural y tratada. E: esmectita, I: illita, Q: cuarzo, F: feldespato

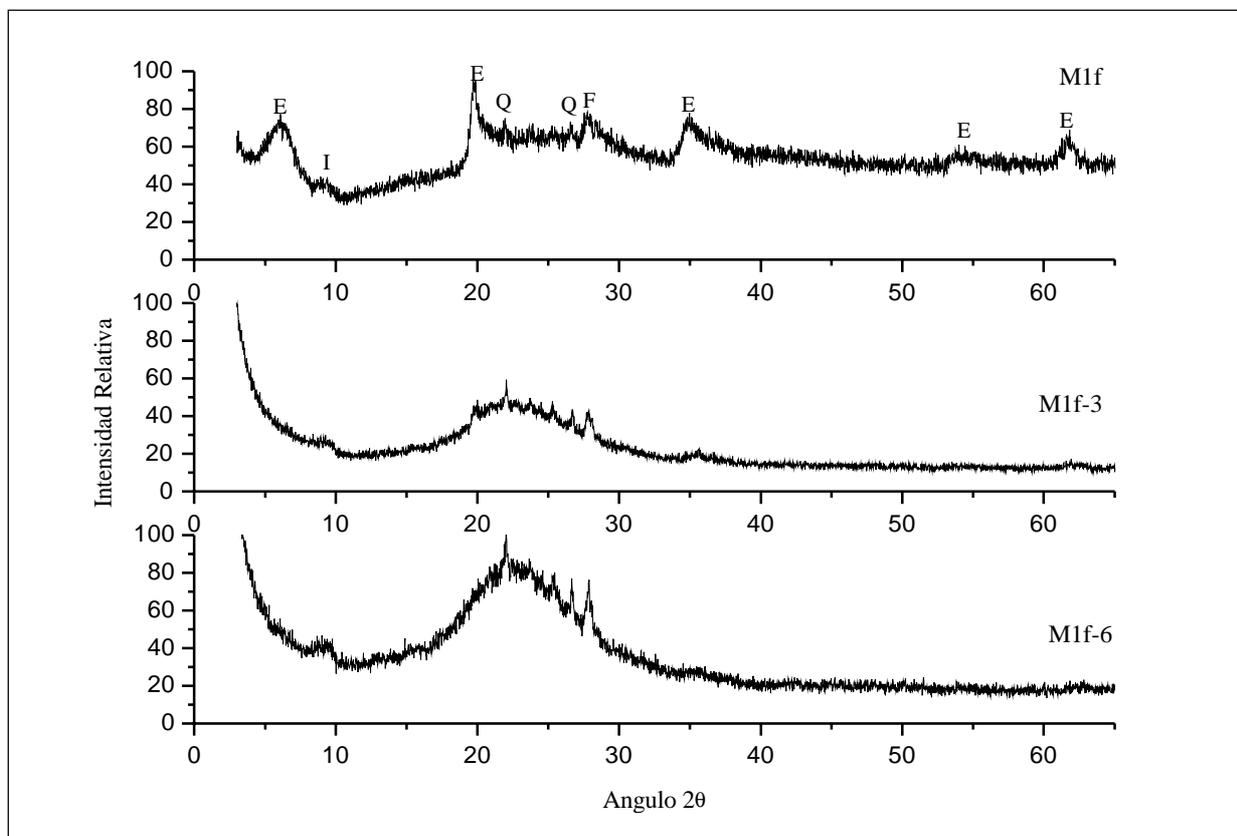


FIGURA 2: Difractogramas de la muestra M1f natural y tratada. E: esmectita, I: illita, Q: cuarzo, F: feldespato

Tabla 1: Análisis químico de las muestras M1 y M1f naturales y tratadas

MUESTRAS	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	LOI %	SiO ₂ MO*
M1	62,19	12,93	4,86	0,99	1,92	2,69	1,37	0,66	12,00	2,45
M1-3	73,87	9,39	1,37	0,17	1,63	1,87	1,26	0,63	9,60	4,53
M1-6	74,74	9,52	1,21	0,15	1,68	1,98	1,21	0,57	8,60	4,58
M1f	50,51	11,83	6,99	1,48	1,25	7,85	0,92	0,81	18,00	1,62
M1f-3	77,60	4,75	0,85	0,20	0,41	0,38	0,27	1,11	14,50	9,74
M1f-6	78,61	3,13	0,19	0,06	0,39	0,34	0,21	0,96	16,00	14,84

*MO = (Al₂O₃+Fe₂O₃+MgO+TiO₂+CaO+Na₂O+K₂O)

to del cociente SiO₂/(Al₂O₃+Fe₂O₃+MgO+TiO₂+CaO+Na₂O+K₂O), lo que implica que con el tratamiento se ha extraído gran parte de componentes químicos pertenecientes a la esmectita, dejando un alto contenido de sílice. La acción del ácido sobre la fracción fina de la muestra fue mayor, corroborando de esta manera lo observado en las Figuras 1 y 2.

La Figura 3 muestra que el mineral tobáceo M6 se encuentra formado principalmente por feldespatos,

cristobalita y bajo contenido de minerales arcillosos, esmectita - illita. La fracción inferior a 2 mm muestra una reducción en el contenido de cristobalita, pero mayormente no ha existido un cambio significativo en la composición mineralógica respecto de la muestra M6 (Figura 4).

El tratamiento con ácido sobre las muestras M6 y M6f (Figuras 3 y 4) ha originado comportamientos semejantes respecto a la permanencia de la illita, cristobalita

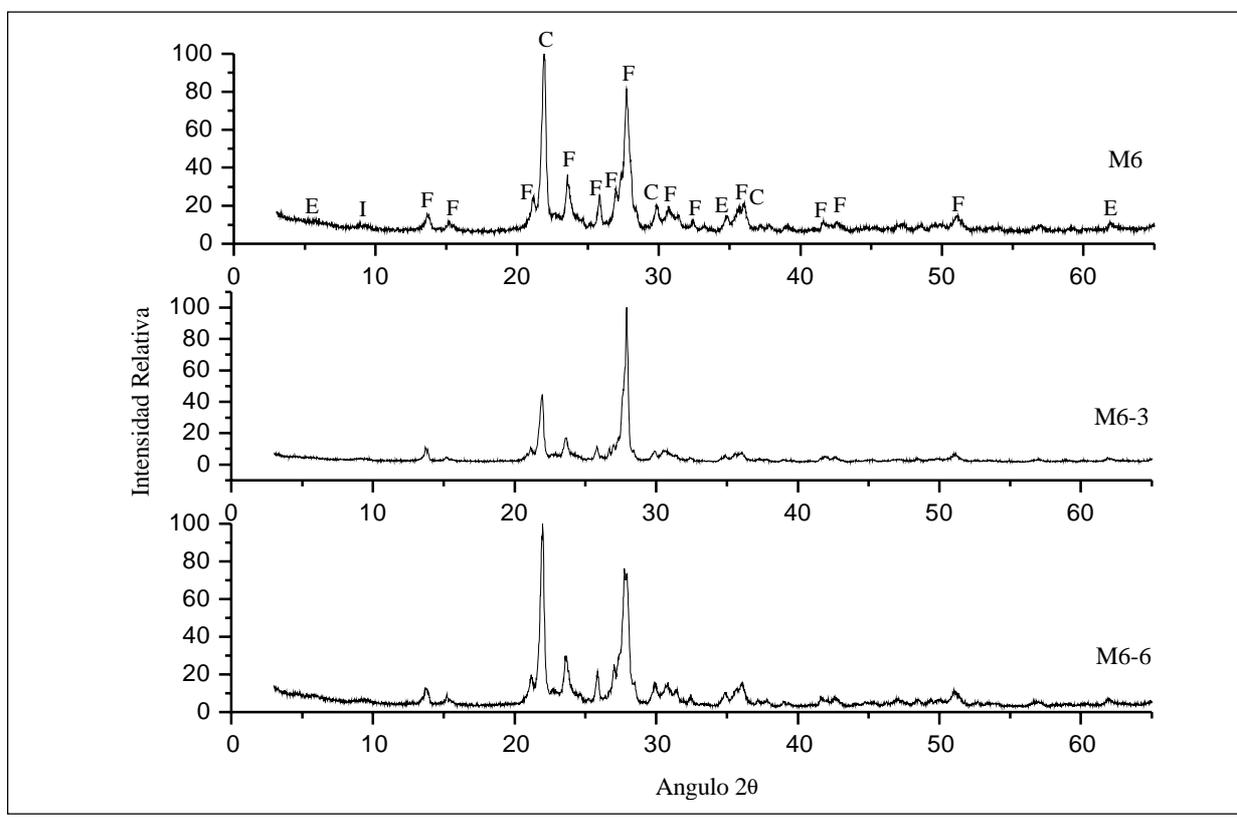


FIGURA 3: Difractogramas de la muestra M6 natural y tratada. E: esmectita, I: illita, Q: cuarzo, F: feldespato

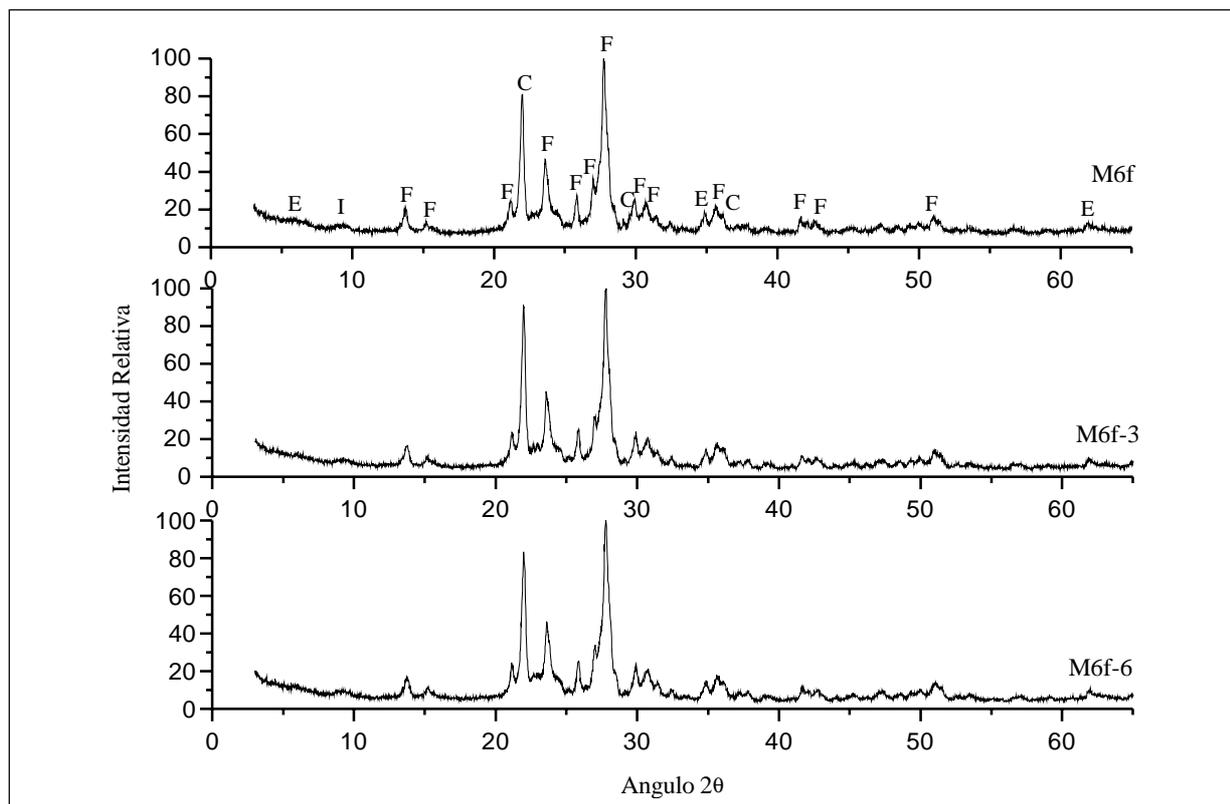


FIGURA 4: Difractogramas de la muestra M6f natural y tratada. E: esmectita, I: illita, Q: cuarzo, F: feldespato

y feldespato y a la reducción del componente esmectítico. El aumento de la concentración de la solución activante no ha producido cambios significativos.

Los análisis químicos presentados en la Tabla 2 muestran que los principales cambios de composición, debido a la concentración de la fracción arcilla, M6f, están dados por una reducción en el contenido de sílice, producto de la eliminación principalmente de cristobalita en la M6, como se puede apreciar en los difractogramas

de las mencionadas muestras (Figuras 3 y 4). La variación en la composición química entre la M6 y la M6f se ve reflejada en la relación $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2+\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ y puede atribuirse fundamentalmente a la disminución en el contenido de sílice, producido por el corte granulométrico de la muestra.

El tratamiento ácido eliminó casi por completo los contenidos de Fe_2O_3 , MgO , CaO y TiO_2 (Tabla 2).

Tabla 2: Análisis químico de las muestras M6 y M6f naturales y tratadas

MUESTRAS	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	MgO %	CaO %	Na_2O %	K_2O %	TiO_2 %	LOI %	SiO_2 MO*
M6	71,68	13,62	2,33	0,24	0,79	4,87	4,36	0,29	1,50	2,70
M6-3	73,20	14,08	0,43	0,12	0,85	4,91	4,39	0,22	1,70	2,93
M6-6	74,51	13,51	0,35	0,06	0,52	4,82	4,48	0,14	1,50	3,12
M6f	68,22	15,65	1,51	0,35	0,81	5,93	4,45	0,15	2,50	2,36
M6f-3	73,26	14,27	0,34	0,08	0,44	5,50	4,37	0,08	1,50	2,92
M6f-6	72,51	14,13	0,26	0,02	0,38	5,50	4,06	0,06	3,00	297

*MO = $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2+\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$

El incremento relativo en los contenidos de SiO_2 de la M6 luego del tratamiento y la casi permanencia de Al_2O_3 , Na_2O y K_2O , corroboran la presencia de cristobalita y feldespato. Por otro lado la reducción de MgO , Fe_2O_3 , TiO_2 , al igual que el CaO luego del tratamiento con ácido más concentrado, estarían indicando la pérdida de elementos del componente arcilloso, si bien los valores correspondientes al resto de los componentes (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y K_2O) pueden estar enmascarados por el alto contenido de feldespatos. El incremento en la concentración del ácido produjo un mayor ataque a los óxidos antes mencionados, provocando de esta manera un leve aumento de la relación sílice a otros óxidos.

A partir de los resultados de los análisis químicos de la M6f y de los productos resultantes del tratamiento ácido (M6f-3 y M6f-6), puede observarse que el porcentaje relativo de sílice ha crecido levemente mientras que los Al_2O_3 , Na_2O , K_2O no han experimentado cambios de importancia. Los cationes de mayor solubilidad como el Fe_2O_3 , MgO , CaO y TiO_2 fueron casi eliminados en su totalidad con el tratamiento.

Si se comparan los cocientes que relacionan el SiO_2 con los otros óxidos, se puede concluir que el tratamiento ha producido cambios en cuanto a la composición química, observándose una mayor diferencia en la muestra M6f que en la M6 tratada en iguales condiciones, respecto a la no tratada (Tabla 2).

Los valores de adsorción de los gases (CO_2 y CH_4) en las muestras estudiadas son modificados por el tratamiento con ácido (Tabla 3). En general los valores aumentan

en las muestras tratadas con HCl 3N y vuelven a ser menores cuando son tratadas con concentraciones de 6N, dando como resultado un material con menores características adsorbentes, lo cual estaría relacionado a los cambios estructurales originados. En un trabajo anterior [5] se observó que, tratamientos en iguales condiciones operativas a las del presente trabajo y utilizando un material de composición mineralógica similar a la de las muestras M1 y M6, la capacidad de adsorción de CO_2 se incrementó al aumentar la concentración de ácido. Esto indica que la modificación estructural de las muestras, en función de la concentración de la solución activante, depende principalmente de la composición mineralógica de las mismas. Se ha observado también que las capacidades adsorbentes de estos materiales modificados dependen a su vez de las características de los gases que se adsorban [1].

Los niveles de adsorción de CH_4 fueron bajos en ambas muestras (Tabla 3), experimentando un pequeño aumento luego del tratamiento, pasando de 0,090 mmol/g en la muestra original (M1) a 0,100 mmol/g en la tratada (M1-3).

El tratamiento ácido aumentó la adsorción de CO_2 de 0,218 mmol/g en M1 a 0,305 mmol/g en la muestra tratada M1-3 (Tabla 3). Comportamientos semejantes podemos observar en M1f, M6 y M6f, obteniéndose valores de hasta 0,586 mmol/g para la muestra M1f-6, cuyo valor fue superior al obtenido utilizando como adsorbente arcillas modificadas por otros métodos [6].

De acuerdo con la información por difracción de rayos X y a los análisis químicos, cierto grado de amorfización es necesario para alcanzar valores importantes de adsorción. Sin embargo, un mayor grado de ataque, en este caso originado por un aumento en la concentración del ácido, da como resultado una reducción en los valores de adsorción.

CONCLUSIONES

La capacidad de adsorción de los gases analizados, CO_2 y CH_4 , sobre los materiales tobáceos aumentaron luego de tratamientos con ácido clorhídrico.

Con el aumento de la concentración del ácido utilizado en las activaciones de los materiales (de 3N a 6N), los valores de las adsorciones disminuyeron. Este efecto fue atribuido a un mayor ataque de la estructura del material, observado por difracción de rayos X.

La presencia de esmectita como componente arcilloso originó un efecto positivo en la adsorción de los gases.

La diferencia en la capacidad de retención de los materiales tobáceos ensayados en su forma natural o

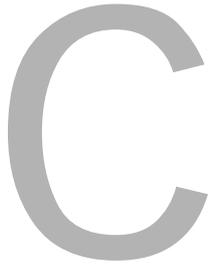
Tabla 3: Adsorción de gas CO_2 y CH_4

MUESTRA	CO_2 mmol/g	CH_4 mmol/g
M1	0.218	0.090
M1-3	0.305	0.100
M1-6	0.280	0.092
M1f	0.236	0.090
M1f-3	0.586	0.144
M1f-6	0.541	0.116
M6	0.091	0.062
M6-3	0.135	0.075
M6-6	0.105	0.063
M6f	0.119	0.070
M6f-3	0.180	0.083
M6f-6	0.162	0.085

modificados por el tratamiento ácido, fue causada principalmente por la composición mineralógica de los materiales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Yang, R.T.; Baksh, M.S.A.** *Pillared clays as a new class of sorbents for gas separation*. Am. Institute of Chemical Engineers Journal. 37: p. 679-686, 1991.
2. **Volzone, C ; Ortega, J.** *O₂, CH₄ and CO₂ gas retentions by acid smectites before and after thermal treatment*. Journal of Materials Science. 35: p. 5291-5294, 2000.
3. **Hülsken, A.; Caro, J. F.; Fouga, G. G.; Ortega, J. ; Volzone, C.** *Características adsorptivas de gases de un mineral tobáceo modificado*. Actas Jornadas SAM2000 – IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, Neuquén, 16-18 de agosto, 2000. p. 1073-1080, 2000.
4. **Venaruzzo, J. L.; Rueda, M. L.; Hall Gómez, D. A.; Ortega, J. ; Volzone, C.** *Tratamiento ácido y alcalino de un mineral tobáceo de la provincia de Neuquén, para su análisis como adsorbente de gases*. Actas X Congreso Argentino e Internacional de Cerámica, Vidrio y Refractario - V Congreso de Cerámica del Mercosur, Segemar, Buenos Aires, 18-20 septiembre, 2000, p. 210-215, 2000.
5. **Venaruzzo, J. L.; Rueda, M. L.; Fouga, G. G.; Ortega, J.; Volzone, C.** *Retención de CO₂ en una bentonita modificada en diferentes medios: ácido y alcalino*. Actas XII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. San Martín de los Andes, 23-27 abril de 2001. Resumen, pág. 321, 2001.
6. **Melnitchenko, A.; Thompson, J. G.; Volzone, C.; Ortega, J.** *Selective gas adsorption by metal exchanged amorphous kaolinite derivatives*. Applied Clay Science. 17: p. 35-53, 2000.



CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE TELA UNIDIRECCIONAL DE FIBRAS DE CARBONO Y FIBRAS DE VIDRIO

¹Fiorelli, J. / ²Dias, A. A.

¹ Alumno de post-graduación. Escuela de Ingeniería de São Carlos, Universidad de São Paulo - fiorelli@sc.usp.br

² Prof. Dr de la Escuela de Ingeniería de São Carlos, Universidad de São Paulo - dias@sc.usp.br

MECHANICAL CHARACTERIZATION OF THE UNIDIRECTIONAL WIRE OF CARBON FIBER AND GLASS FIBER

ABSTRACT

The industry of the civil construction is constantly facing aging and degradation problems of the structural elements. Alternative techniques and materials are used to solve these problems, for example the fibers reinforced with polymers (FRP). Between these, unidirectional matte of carbon and glass fiber, presenting low density and good penetrability to diverse resins. This work aims to determining the mechanical properties of resistance and rigidity of unidirectional wire, laminated with resin epoxy, following the ASTM D 3039 Standard (Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials). The results obtained for a wire of carbon and glass fiber are presented. These are important to justify the application of these materials in the recovery of structures.

KEY WORDS: carbon fiber, glass fiber, structural recovery

RESUMEN

La industria de la construcción civil se encuentra constantemente con problemas de envejecimiento y degradación de los elementos estructurales. Técnicas y materiales alternativos están surgiendo para solucionar estos problemas; por ejemplo, las fibras reforzadas con polímeros (FRP). Entre estas se pueden destacar las telas unidireccionales de fibras de carbono y de vidrio que presentan baja densidad y buena penetrabilidad a diversas resinas. El presente trabajo tuvo por objetivo determinar las propiedades mecánicas de resistencia y rigidez de telas unidireccionales laminadas con resina epoxy, siguiendo la norma ASTM "D 3039 – Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials". Se presentan los resultados obtenidos para telas de fibra de carbono y de fibra de vidrio; son importantes para fundamentar la aplicación de estos materiales en la recuperación de estructuras.

PALABRAS CLAVES: fibra de carbono, fibra de vidrio, recuperación estructural.

INTRODUCCIÓN

En algunas situaciones resulta más viable, en términos económicos y ambientales, promover la recuperación y reforzamiento de estructuras y edificaciones mediante soluciones económicamente viables y seguras.

El refuerzo y la recuperación de estructuras son necesarios para resolver problemas de envejecimiento de las obras. Muchas de estas son parte del patrimonio histórico o arquitectónico, y la demolición no es una opción viable. La recuperación estructural también abarca edificaciones afectadas por siniestros de cualquier naturaleza, o por fallas en el planeamiento, proyecto, ejecución, o por utilización de materiales y componentes de baja calidad. La discusión respecto al mantenimiento y durabilidad de las estructuras es un asunto de gran importancia.

El objetivo principal de la recuperación no es solo reparar, es también prevenir y reducir la probabilidad de aparición de futuros problemas.

Existen situaciones en que las estructuras de madera, concreto y acero precisan ser reparadas, volviéndolas nuevamente aptas para el uso, y otros casos en que se necesita hacer refuerzos para obtener un aumento en la capacidad carga del elemento estructural.

Recientemente, materiales alternativos están siendo estudiados para recuperar estructuras. Una gran atención se está dando al uso de fibras reforzadas con polímeros (FRP). La determinación de las propiedades mecánicas de estas fibras permite fundamentar la aplicación de ellas en el refuerzo de estructuras.

MATERIALES Y MÉTODOS

El método de ensayo aplicado para la caracterización de las fibras siguió la norma ASTM "D3039-95 – Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials", de la American Society for Testing and Materials - ASTM, 1997 [1], que especifica los procedimientos para la determinación de la resis-

tencia a tracción y el módulo de elasticidad de materiales compuestos, reforzados con matriz polimérica.

Para asegurar que cada probeta ensayada presente un número suficiente de fibras en la sección transversal que represente las propiedades del material, deben ser establecidas dimensiones mínimas para las mismas.

Las dimensiones mínimas a reunir por las probetas para su ensayo a tracción están representadas en la Tabla 1, que ejemplifica algunas dimensiones en función de la dirección de las fibras.

La velocidad de ensayo debe ser de 2mm/min.

Los materiales utilizados para elaborar las probetas fueron telas unidireccionales de fibra de carbono (VGW 095) y de fibra de vidrio (VEW 130). Las Figuras 1 y 2 muestran estos dos tipos de materiales, respectivamente.

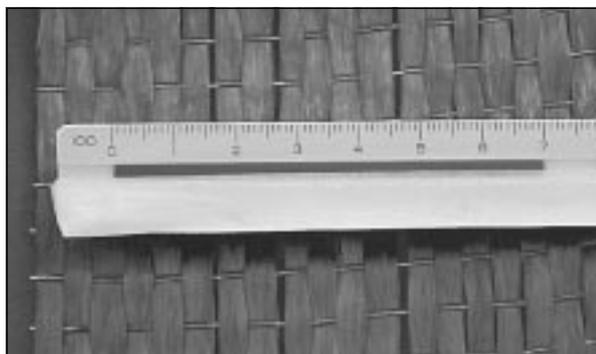


FIGURA 1: Tela de fibra de carbono

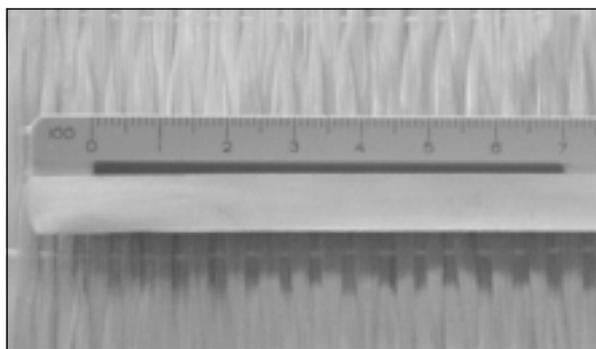


FIGURA 2: Tela de fibra de vidrio

Tabla 1: Geometría de las probetas

Geometría recomendada para el ensayo de tracción en fibras						
Orientación de las fibras	Ancho (mm)	Longitud. (mm)	Esp. (mm)	Long. fijación (mm)	Esp. fijación (mm)	Ángulo fijación (°)
0° Unidireccional	15	250	1,0	56	1.5	7 ó 90
90° Unidireccional	25	175	2,0	25	1.5	90
Fibras Discontinuas	25	250	2,5	-	-	-

Fuente: ASTM D3039 (1997)

Las probetas fueron hechas con las dimensiones indicadas en la Tabla 1 para orientación unidireccional de las fibras. Las fibras fueron cortadas en dirección paralela, obteniéndose tiras de 15 mm de ancho y 250 mm de longitud. Fueron colocadas sobre una superficie impermeable, aplicándose sobre estas, mediante pincel, el adhesivo epoxi. Con un rodillo se eliminó el aire encerrado en el interior. El mismo procedimiento fue repetido para la aplicación de una segunda capa de tela, obteniéndose un compuesto de fibras reforzadas con polímero. La cantidad de adhesivo utilizada fue de 3,2 g por probeta. La Figura 3 ilustra el procedimiento descrito.



FIGURA 3: Laminación de las probetas de fibra de vidrio con resina epoxi

Las dimensiones de ancho y espesor de cada probeta ensayada fueron determinadas mediante calibre digital de resolución 0,01 mm.

La resistencia de las fibras fue calculada según la ecuación (1)

$$f_{tu} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A}$$

donde:

f_{tu} – Resistencia a tracción paralela a las fibras

$F_{m\acute{a}x}$ – Fuerza máxima aplicada (N)

A - Área de la probeta (mm²)

El módulo de elasticidad fue calculado como el coeficiente angular de la ecuación de regresión de la relación tensión-deformación.

En la determinación de las tensiones actuantes fueron utilizados dos criterios de cálculo del área de la sección transversal de las probetas: el primero considera el espesor final de cada probeta (método A); el segundo considera el espesor de las fibras utilizadas (método B), sien-

do: $e = 0,20$ mm (fibra de vidrio), $e = 0,25$ mm (fibra de carbono).

Un segundo ensayo de tracción realizado con tela unidireccional de fibra de vidrio sin adhesivo epoxi permitió caracterizar este material en cuanto a su resistencia y rigidez, determinando las propiedades de las fibras. Para evitar que las fallas durante el ensayo se produjeran en las zonas de fijación de las probetas, estas zonas fueron laminadas con resina epoxi. La Figura 4 ilustra las probetas con fijaciones laminadas.



FIGURA 4: Probetas de fibra de vidrio sin resina

La Tabla 2 detalla la disposición y tipo de materiales empleados y el número de probetas por tratamiento.

Tabla 2: Informaciones referentes a las probetas ensayadas

Materiales utilizados	Número de láminas de fibras	Cantidad de probetas
Fibra de vidrio - epoxi	2	12
Fibra de vidrio sin adhesivo	1	12
Fibra de carbono - epoxi	2	12

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Tablas 3, 4 y 5 presentan resultados de resistencia a tracción y módulo de elasticidad de las fibras de vidrio y de carbono, laminadas con adhesivo epoxi, y de fibras de vidrio sin adhesivo.

Analizando las Tablas 3, 4 y 5, es posible decir que los valores medios de resistencia a tracción y el módulo de elasticidad (método B) de las telas de fibras de carbono estudiados, son aproximadamente un 50% mayores que los de fibra de vidrio.

Se observa también una mayor uniformidad en los valores calculados en el método B. Se advirtieron gran-

Tabla 3: Valores de resistencia y módulo de elasticidad de fibra de vidrio laminada

Resistencia (MPa)		Módulo de elasticidad (MPa)		
Método A	Método B	Método A	Método B	
341	1017	29658	72505	
434	1205	27771	68643	
373	1147	32065	75349	
392	1148	31536	79959	
478	1195	30256	74516	
405	1224	30248	72645	
422	1045	27366	66371	
465	1228	29985	73925	
417	1170	27955	69887	
372	1162	27436	68589	
417	1126	27840	69599	
405	1164	28127	70317	
Media y CV	410 (9,02%)	1153 (5,40%)	29187 (5,45%)	71676 (4,47%)

Tabla 5: Valores de resistencia y módulo de elasticidad de fibra de vidrio sin adhesivo

Resistencia (MPa)	Módulo de elasticidad (MPa)	
526	69277	
639	64945	
478	75531	
541	61385	
578	77553	
625	70412	
665	67973	
349	61804	
577	75071	
580	73913	
526	68720	
558	68215	
Media y CV	553 (14,38%)	69566 (7,23%)

Tabla 4: Valores de resistencia y módulo de elasticidad de fibra de carbono laminada

Resistencia (MPa)		Módulo de elasticidad (MPa)		
Método A	Método B	Método A	Método B	
939	2498	61084	166895	
798	2488	48826	151540	
647	2097	50805	166869	
680	2286	45043	151320	
743	2332	49625	155537	
727	2398	45830	147486	
943	2585	57118	157017	
874	2272	61191	157674	
946	2656	60603	180775	
961	2556	57453	152941	
977	2503	62761	160761	
951	2510	58910	157931	
Media y CV	849 (13,78%)	2432 (5,32%)	54937 (11,27%)	158569 (3,61%)

des variaciones en el espesor de las probetas laminadas de fibras de vidrio y de fibras de carbono. Así, parece más provechoso obtener los resultados en función del espesor de las fibras (sin adhesivo).

El Gráfico de la Figura 5, que muestra la fuerza aplicada en relación al desplazamiento del cabezal de la máquina de ensayos, permite comparar las fuerzas máximas resistidas por ambos materiales, laminados con resina epoxi.

Las Figuras 6 y 7 presentan gráficos ilustrativos de tensión-deformación para cada una de las fibras. En el cálculo de la tensión fue considerado el espesor de la fibra.

Los valores de resistencia a tracción de probetas que no fueron laminadas con resina epoxi fueron aproximadamente la mitad de los presentados por las probetas laminadas. Se observó que el adhesivo origina un aumento en la resistencia del material, principalmente en la fase de rotura, por proporcionar una actuación más uniforme de las fibras. En relación al módulo de elasticidad de las fibras de vidrio, laminadas y sin laminar, se observa que no hay una gran diferencia entre ellos. Sin embargo, el coeficiente de variación de los resultados obtenidos de las probetas con adhesivo es inferior al de las probetas sin adhesivo. Probablemente esto se debe a la acción del adhesivo que transfiere en forma más uniforme los esfuerzos aplicados al material.

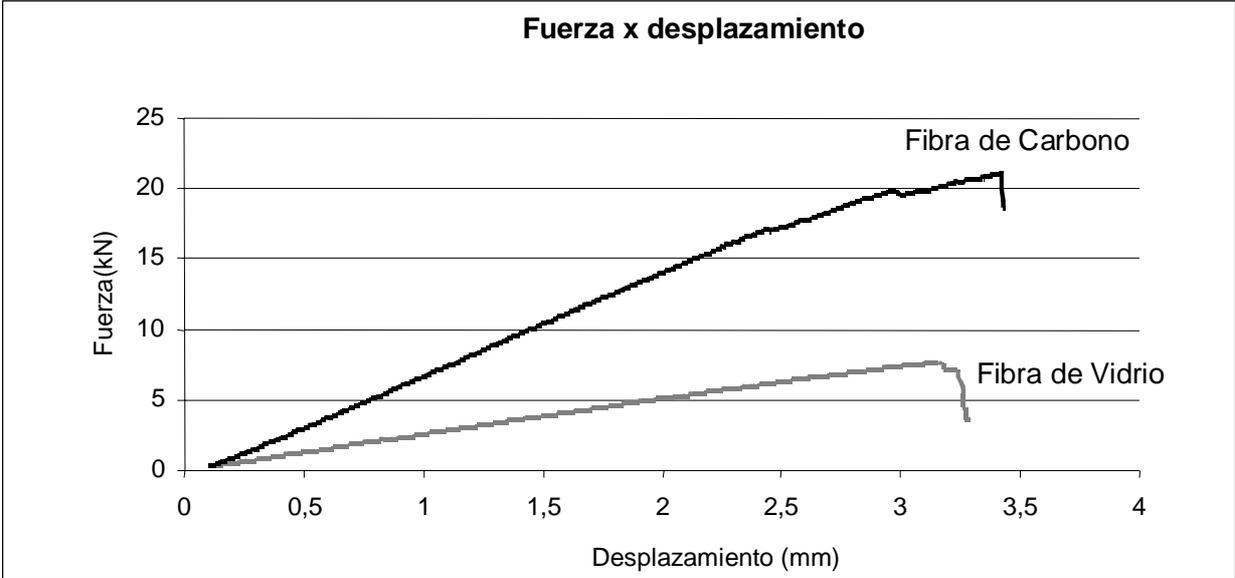


FIGURA 5: Gráfico comparativo entre fuerzas máximas resistidas por probetas de fibra de carbono y de fibra de vidrio

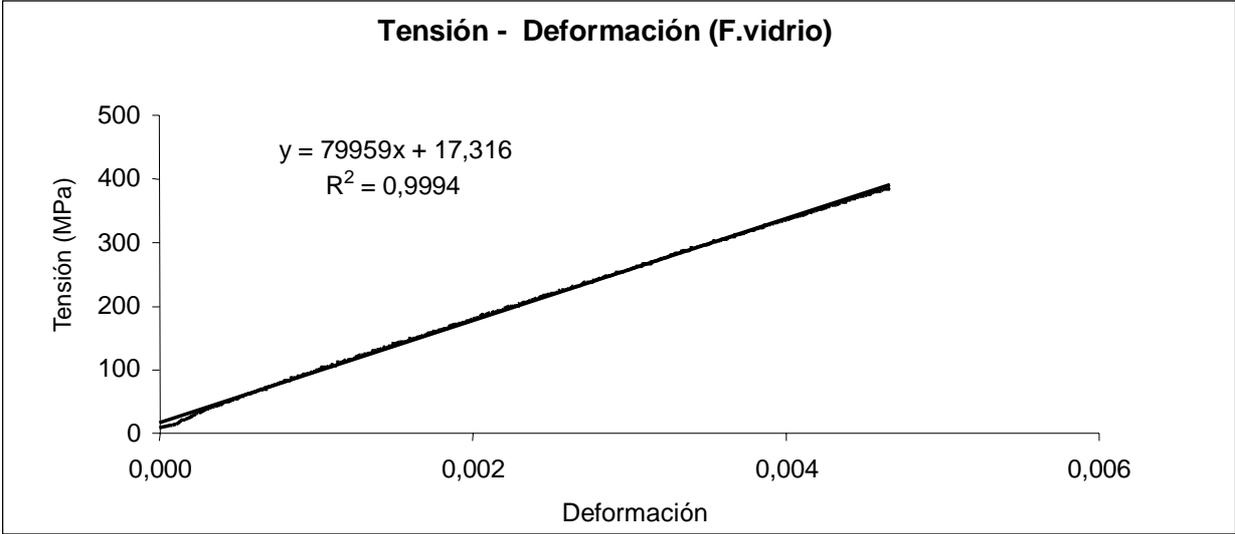


FIGURA 6: Curva tensión-deformación de fibra de vidrio laminada

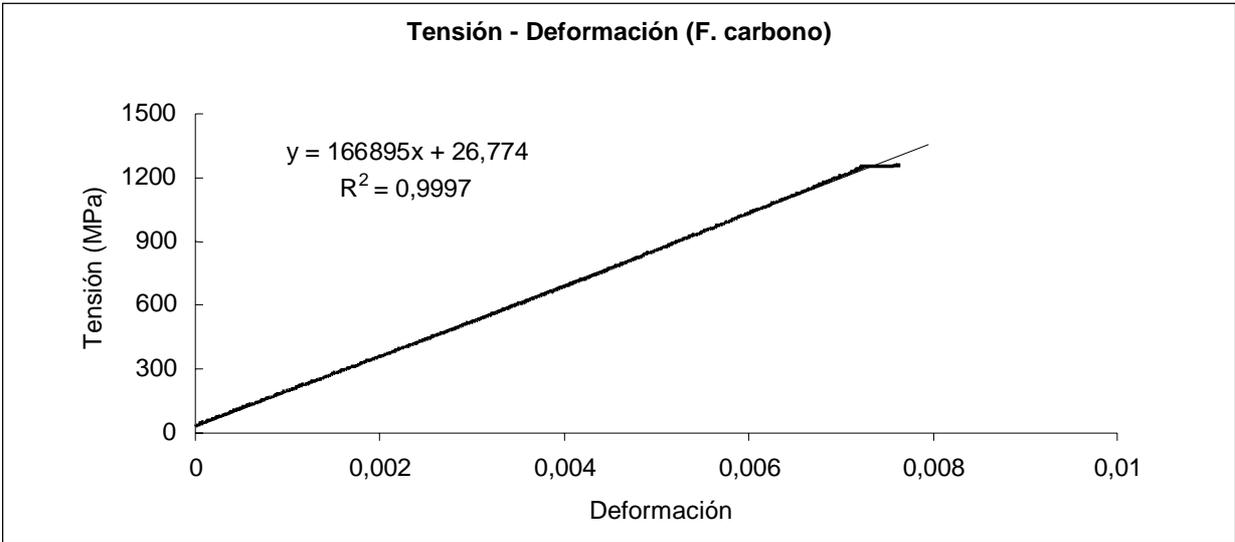


FIGURA 7: Curva tensión-deformación de fibra de carbono laminada

CONCLUSIONES

Estudios ya realizados indican que la utilización de FRP para el refuerzo de elementos estructurales de madera se presenta como una alternativa promisoría para la construcción civil.

Entre estas, las que vienen presentando mejores resultados son las fibras de vidrio y de carbono. Si bien la resistencia a tracción y módulo de elasticidad de las fibras de carbono son mayores a las de vidrio, su costo sin laminación, por metro cuadrado, es aproximadamente veinte veces mayor al costo de las fibras de vidrio. Sobre la base de los resultados presentados en este trabajo la fibra de vidrio se presenta como material más ventajoso en la relación costo beneficio.

La determinación de las propiedades mecánicas de las respectivas fibras permite su utilización en el cálculo de refuerzo de piezas estructurales de madera.

Se recomienda considerar la resistencia a tracción y módulo de elasticidad utilizando el valor calculado por el

método B (sin adhesivo), por conducir a resultados con menores variaciones. Obviamente el cálculo de los refuerzos debe ser referido al número de capas necesarias para laminar. ●

AGRADECIMIENTOS

A FAPESP – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **American Society for Testing and Materials.** (1997). *Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials.* ASTM D3039-95.

P

PRIMEROS ESTUDIOS DE LA TRANSICIÓN DE ESTRUCTURA COLUMNAR-EQUIAXIAL EN ALEACIONES ALUMINIO-SILICIO-COBRE Y ALUMINIO-COBRE

^{1/2/3}Ares, A. E. / ²Triveño Ríos, C. / ²Caram, R. / ³Schvezov, C. E.

¹ Becaria Postdoctoral Externa del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

² Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. Departamento de Engenharia de Materiais.

Avenida Zeferino Vaz S/N C.P. 6122, CEP.13083-970. Campinas-San Pablo. Brasil.

³ Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. (3300) Posadas-Misiones. Argentina

FIRST STUDIES ON COLUMNAR-TO-EQUIAXED TRANSITION IN ALUMINUM-SILICON-COPPER AND ALUMINUM-COPPER ALLOYS

ABSTRACT

In the present work the results of the temperature gradient measurements ahead of the solid-liquid interface in Aluminum-Silicon-Copper and Aluminum-Copper alloys unidirectionally solidified during the columnar-to-equiaxed transition (CET) are presented. The conditions of solidification resulted in structures with different positions of transition. The gradients and solidification velocities were analysed as a function of parameters such as alloy composition and cooling rate.

KEYWORDS: directional solidification, columnar-to- equiaxed transition (CET), Al-Si-Cu alloys, Al-Cu alloys.

RESUMEN

En el presente trabajo se presentan los resultados de las mediciones de gradientes térmicos adelante de la interfase sólido-líquido en aleaciones Aluminio-Silicio-Cobre y Aluminio-Cobre solidificadas unidireccionalmente durante la transición de estructura columnar equiaxial (TCE). Las condiciones de solidificación resultaron en estructuras con diferentes posiciones de transición. Se analizaron los gradientes y las velocidades de solidificación en función de los parámetros del proceso como ser la composición de la aleación y la velocidad de enfriamiento.

PALABRAS CLAVES: solidificación direccional, transición de estructura columnar a equiaxial (TCE), aleaciones Al-Si-Cu, aleaciones Al-Cu.

INTRODUCCIÓN

En trabajos previos se han presentado los resultados obtenidos del estudio de la transición de estructura columnar a equiaxial en aleaciones Plomo-Estaño [1-5]. Se analizó la influencia de parámetros tales como la posición de los frentes de solidificación para las temperaturas *liquidus* y *solidus* de no equilibrio, la velocidad de enfriamiento del líquido y el gradiente de temperatura en la transición de estructura columnar a equiaxial.

En el presente reporte se analiza la influencia de los parámetros citados en el estudio de la transición de estructura columnar a equiaxial en aleaciones Al-10%wtSi-2.5%wtCu y Al-2%wtCu. Los resultados se presentan y discuten a continuación.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El crecimiento direccional de las aleaciones en estudio tiene como objetivo establecer el proceso de solidificación con control de dirección y la velocidad de solidificación, y también el perfil de temperaturas en la interfase sólido líquido dentro de ciertos límites.

Tal proceso fue realizado en un horno de solidificación direccional tipo Bridgman-Stockbarger vertical, que consta de una unidad de calentamiento, sistemas de control y de adquisición de temperaturas, y un sistema de traslación de las muestras al que se le añadió un sistema de extracción calórica direccional. El equipamiento se puede observar en la Figura 1.

La unidad de calentamiento está constituida por una bobina de inducción con geometría en espiral, de 100.0 mm de diámetro y 108.0 mm de altura. Con el fin de aumentar la velocidad de solidificación, como también el gradiente térmico en la interfase de solidificación durante el crecimiento direccional, se refrigeró la parte inferior de la muestra añadiendo un cilindro de cobre de 60.0 mm de diámetro y 120.0 mm de altura con entrada y salida de agua.

Las termocuplas de control del horno de solidificación direccional, así como también las utilizadas en la medición de temperaturas, son del tipo K, con diámetro externo de 1.8 mm.

Las probetas obtenidas por solidificación direccional se prepararon a partir de la obtención de barras cilíndricas con un diámetro externo de 14.0 mm y una altura de



Figura 1: Detalle del dispositivo experimental.

180.0 mm con aproximadamente 78.0 gr por fundición en molde de acero. Para el procesamiento por solidificación direccional cada barra recibió seis orificios de 3,0 mm de diámetro por 7.0 mm de profundidad, distanciados 20.0 mm uno de otro y posicionados a partir de 45.0 mm desde la base de la barra. Para la protección y posicionamiento correcto de las termocupas cada orificio fue revestido con pasta refractaria. Las muestras cilíndricas se insertaron en tubos de alúmina con diámetro interno de 16.0 mm y 200.0 mm de altura. De la misma forma que se efectuó en las muestras cilíndricas, se perforaron los tubos apropiadamente en los mismos puntos para el posicionamiento de las termocupas en forma horizontal.

Luego de la solidificación direccional se cortaron las probetas en dirección longitudinal, se pulieron con lijas de diferentes granulometrías y se atacaron químicamen-

te. Las probetas de aleación Al-10%wtSi-2.5%wtCu se atacaron con reactivo Keller concentrado, conteniendo 15 volúmenes de HNO_3 , 10 volúmenes de HCl, 5 volúmenes de HF, 70 volúmenes de H_2O a temperatura ambiente. Las probetas de aleación Al-2%wtCu se atacaron con solución para macrografía de aleaciones con tenor menor que 10%wtCu, conteniendo 15 ml HF, 4.5 ml HNO_3 , 9.0 ml HCl y 271.5 ml H_2O .

Se determinaron las posiciones en las que ocurrió la transición de estructura columnar a equiaxial en las probetas, las que se presentaron entre 3.5 cm y 7.5 cm desde la base.

En la Figura 2 se observa la posición de la transición de estructura en algunas probetas cilíndricas rectas con aleación Al-10%wtSi-2.5%wtCu y con aleación Al-2%wtCu.

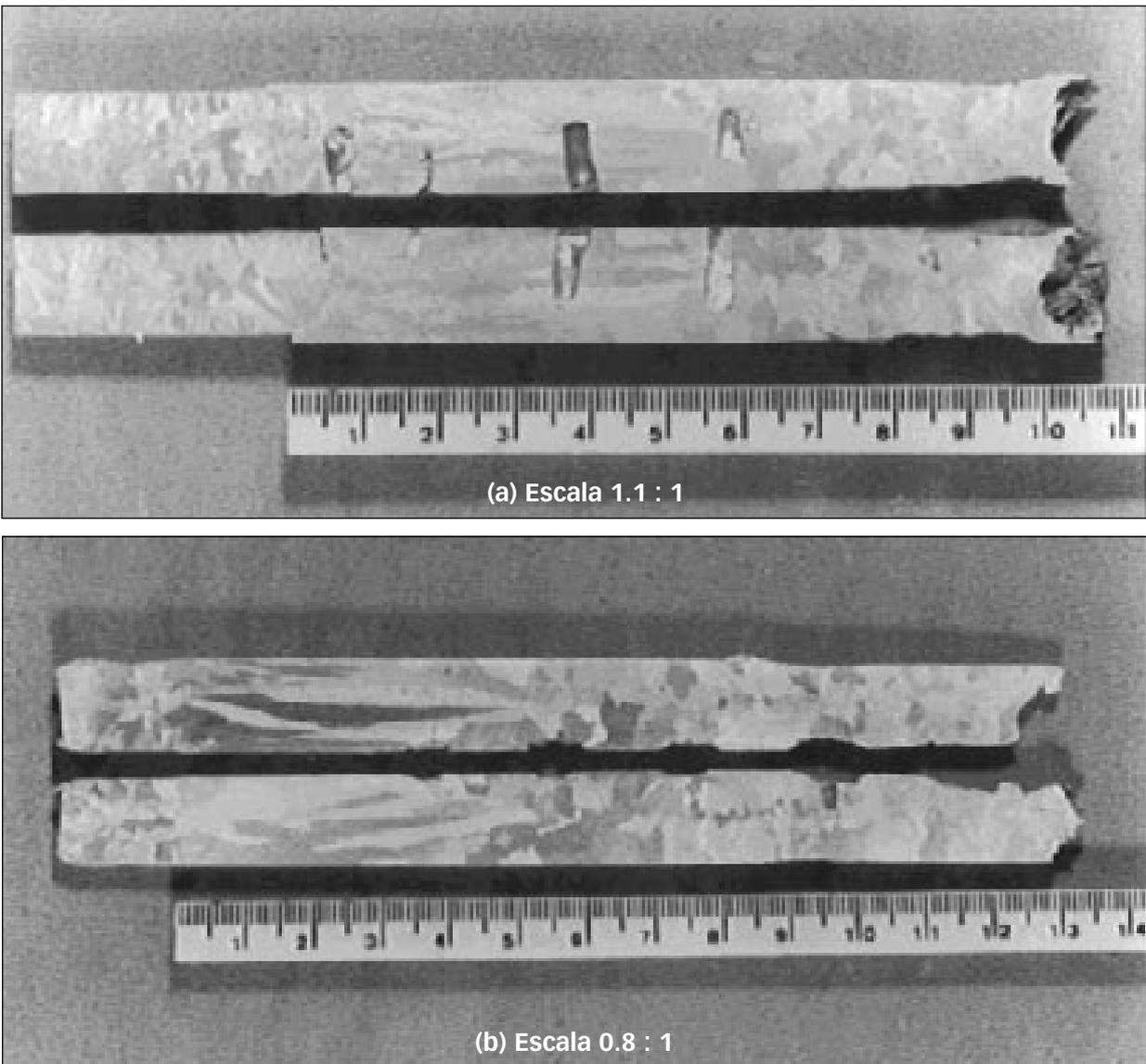


FIGURA 2: Macrografías correspondientes a probetas de distintas aleaciones. (a) Experiencia N°2. Al-10%wtSi-2.5%wtCu. (b) Experiencia N°4. Al-2%wtCu

Se puede apreciar en la Figura 2 (a) y (b) que la TCE no ocurre en una línea sino en una zona de transición del orden de 1 cm o mayor.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Determinación de las temperaturas *liquidus* y *solidus*

Mediante análisis térmico diferencial (DTA) se determinaron las temperaturas *liquidus* y *solidus* de las aleaciones preparadas. En la Figura 3 se observan los resultados obtenidos para la Experiencia N° 4 con aleación Al-2%wtCu.

A fin de asegurar un mejor contacto entre la termocupla del equipo de medición (DTA) y la muestra colocada, se realizó un programa de medición con dos calentamientos y dos enfriamientos [6, 7]; el primer calentamiento desde temperatura ambiente hasta 750°C, el primer enfriamiento desde 750°C hasta 350°C, ambos con una velocidad de 10°C/min; el segundo calentamiento desde 350°C hasta 750°C, y luego el enfriamiento final desde 750°C hasta temperatura ambiente, ambos con una velocidad de 5°C/min. Para obtener los valores de temperatura *liquidus*, $T_L=642.85^\circ\text{C}$ y temperatura *solidus*, $T_S=619.90^\circ\text{C}$ se tomaron las secciones de la Figura 3 correspondientes al segundo calentamiento y segundo enfriamiento.

Los resultados obtenidos están dentro de lo que predice el diagrama de fases para la aleación Al-2%wtCu, $T_L=655^\circ\text{C}$ y $T_S=621.1^\circ\text{C}$ [8]. Similar procedimiento se siguió con las otras aleaciones preparadas.

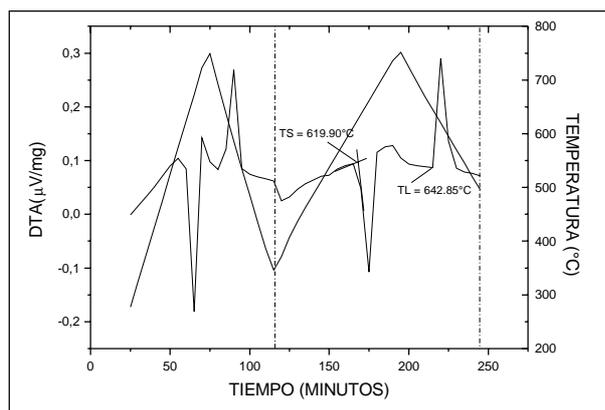


FIGURA 3: Análisis térmico diferencial (DTA). Experiencia N° 4. Al-2%wtCu

Velocidades de enfriamiento

Las velocidades de enfriamiento en estado líquido de la aleación se determinaron tomando los valores promedios de las pendientes de las gráficas de temperatura *versus* tiempo para cada posición de termocupla, utilizando la misma geometría cilíndrica para efectuar la compara-

ción. En la Figura 4 se observa la variación de la temperatura en función del tiempo registrada por cada termocupla en dos experiencias distintas: (a) con aleación Al-10%wtSi-2.5%wtCu. Experiencia N° 2 y (b) con aleación Al-2%wtCu. Experiencia N° 4.

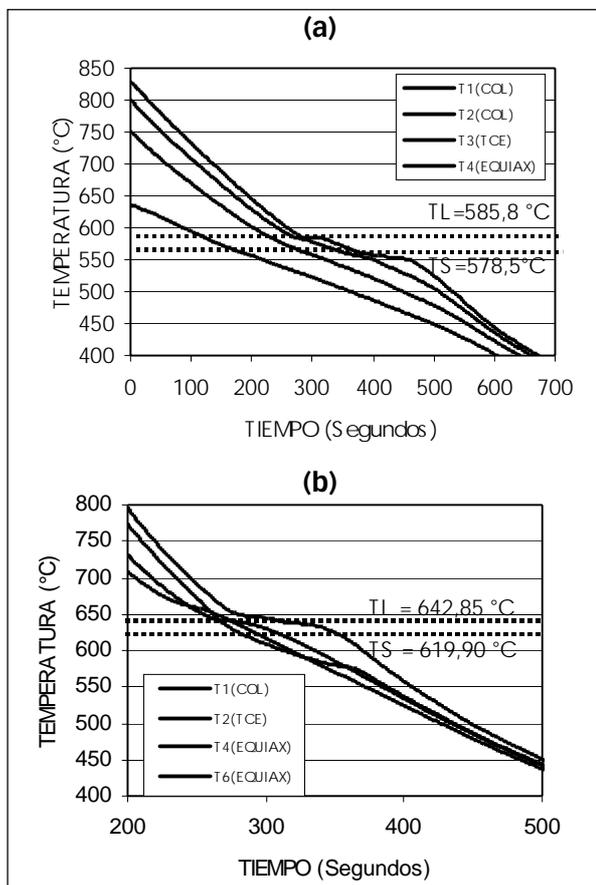


FIGURA 4: Curva de enfriamiento. (a) Experiencia N° 2. Aleación Al-10%wtSi-2.5%wtCu. (b) Experiencia N° 4. Al-2%wtCu

La respuesta de las termocuplas ubicadas en la zona columnar es diferente a la de las termocuplas ubicadas en la zona equiaxial; las termocuplas de la zona equiaxial miden una recalentamiento no detectada por las termocuplas de la zona columnar de las probetas; el valor numérico se aprecia en la última columna de la Tabla 1 para distintas experiencias.

Un resumen de las velocidades de enfriamiento calculadas en las distintas experiencias y las longitudes promedio de las zonas columnares, medidas a partir de la base de las probetas para cada una de las experiencias, también se observa en la Tabla 1. Comparando los valores de velocidades de enfriamiento en el líquido y de longitudes máxima y mínima de la zona de TCE para las dos experiencias con aleación Al-2%wtCu, se puede apreciar que a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento en el líquido, aumentan las longitudes máxima y mínima de la zona columnar.

Tabla 1: Temperatura *liquidus* (T_L), temperatura *solidus* (T_S), Velocidades de enfriamiento del líquido (V.E.LIQ.) y del sólido (V.E.SOL.), posiciones de la TCE mínima (TCE MIN.) y máxima (TCE MAX.), gradientes críticos (G_c) y valores de recalcencia (REC.) obtenidos a partir de las curvas de temperatura *versus* tiempo.

N°	ALEACIÓN	T_L (°C)	T_S (°C)	V.E.LIQ. (°C/seg)	V.E.SOL. (°C/seg)	TCE MIN (cm)	TCE MAX (cm)	G_c (°C/cm)	REC. (°C)
1	Al-10%Si-2.5%wtCu	585.8	578.5	-	-	3.7	4.3	-	-
2	Al-10%Si-2.5%wtCu	585.8	578.5	0.597	0.472	4.8	5.1	0.489	0.63
3	Al comercial	658.5	642.5	1.849	1.367	4.5	7	1.125	2.25
4	Al-2%wtCu	642.8	619.9	1.445	1.169	3.5	5.4	-3.890	0.69
5	Al-2%wtCu	642.8	619.9	1.668	1.417	5.8	7.7	-1.719	0.28

Velocidades de solidificación

Las velocidades de solidificación se determinaron a partir de los tiempos de inicio y de fin de la solidificación y a partir de las posiciones de las termocuplas. Con los datos obtenidos se elaboraron gráficos de posición de la interfase en función del tiempo para cada termocupla o velocidad de solidificación, como se muestra en la Figura 5 para dos experiencias distintas.

Se observa en ambos casos un desplazamiento uniforme de la interfase, de la misma forma que en el caso de Pb-Sn [1,2].

A partir de las gráficas de posición de la interfase en función del tiempo (Figura 5) se determinan los valores de velocidades de las interfases líquida y sólida. En la Figura 6 se grafican las velocidades de la interfase líquida (V_L) y sólida (V_S); se puede apreciar un aumento de la

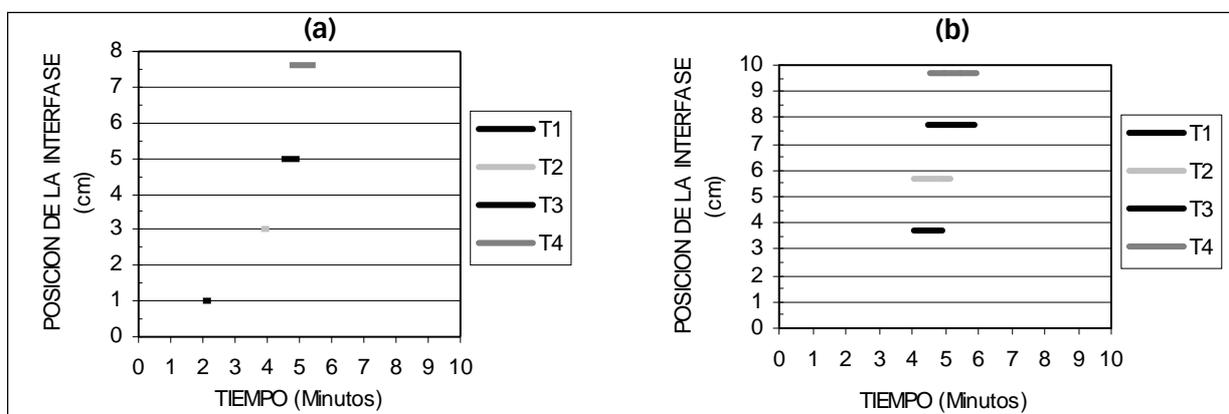


FIGURA 5: Posición de la interfase *versus* tiempo durante la solidificación de una aleación. (a) Experiencia N° 2. Aleación Al-10%wtSi-2.5%wtCu. (b) Experiencia N° 4. Al-2%wtCu

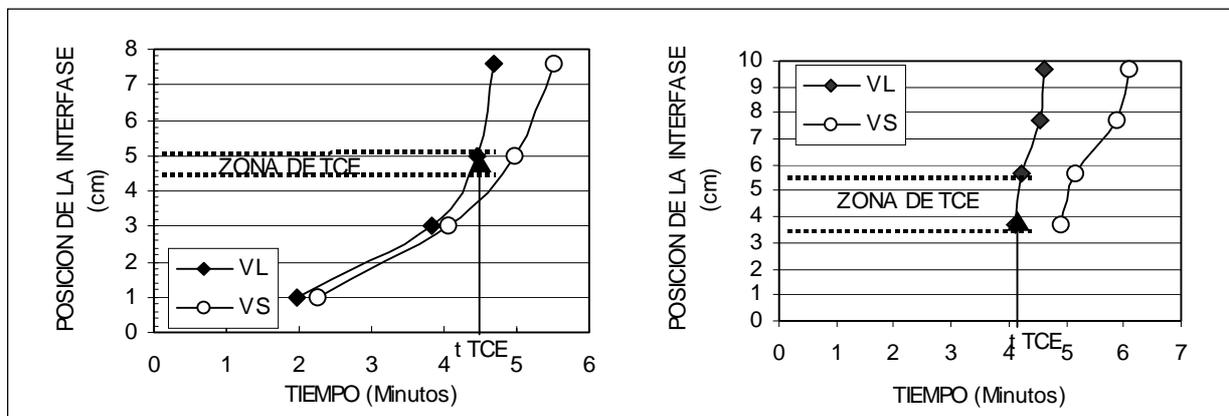


FIGURA 6: Velocidades de las interfases líquida (V_L) y sólida (V_S). (a) Experiencia N° 2. Aleación Al-10%wtSi-2.5%wtCu. (b) Experiencia N° 4. Al-2%wtCu

velocidad de la interfase líquida respecto a la sólida y, además, que la TCE ocurre cuando la velocidad de la interfase líquida incrementa su velocidad. Los valores numéricos de velocidades de ambas interfases se presentan en la Tabla 2.

La posición de la interfase en función de la diferencia de tiempos para cada termocupla durante la solidificación permite determinar la velocidad de solidificación local (V_{SL}); la misma expresa una relación entre las velocidades de las interfases líquida y sólida de acuerdo con la siguiente expresión [2]:

$$V_{SL} = \frac{V_S * V_L}{V_L - V_S} \quad (1)$$

Analizando la expresión (1) se tiene que:

- i) Si las velocidades de las dos interfases son iguales, la V_{SL} tiende a infinito, $V_L = V_S \Rightarrow V_{SL} \rightarrow \infty$
- ii) Si $V_{SL} > 0 \Rightarrow$ la interfase del líquido se mueve más rápido que la del sólido.
- iii) Si $V_{SL} < 0 \Rightarrow$ la interfase del sólido se mueve más rápido que la del líquido.

iv) Si $V_{SL} = 0 \Rightarrow V_L = 0$ ó $V_S = 0$.

En la Figura 7 se presentan las gráficas de la velocidad de solidificación local (V_{SL}) para dos experiencias distintas.

Se puede apreciar en la Figura 7(a) que entre las posiciones de las dos primeras termocuplas la velocidad V_{SL} es negativa; esto está indicando que en ese lapso de tiempo la interfase sólida avanza más rápido que la interfase líquida (ver las pendientes de V_L y V_S en la Figura 6(a), en las otras posiciones de las termocuplas, la V_L es mayor que la V_S . En la Figura 6(b) la V_{SL} es siempre positiva, indicando que en esta experiencia V_L es siempre mayor que V_S . En la Tabla 2 se presentan los valores de V_L , V_S , y V_{SL} obtenidos en las cinco experiencias analizadas. Los resultados de las Figuras 5 a 7 son similares a los obtenidos en aleaciones Pb-Sn [1-5].

Los valores de V_L resaltados en la Tabla 2 corresponden a los valores críticos, esto es, cuando ocurre la TCE, los mismos son mayores que los obtenidos en aleaciones Pb-Sn, los cuales fueron del orden de 0.01 cm/seg.

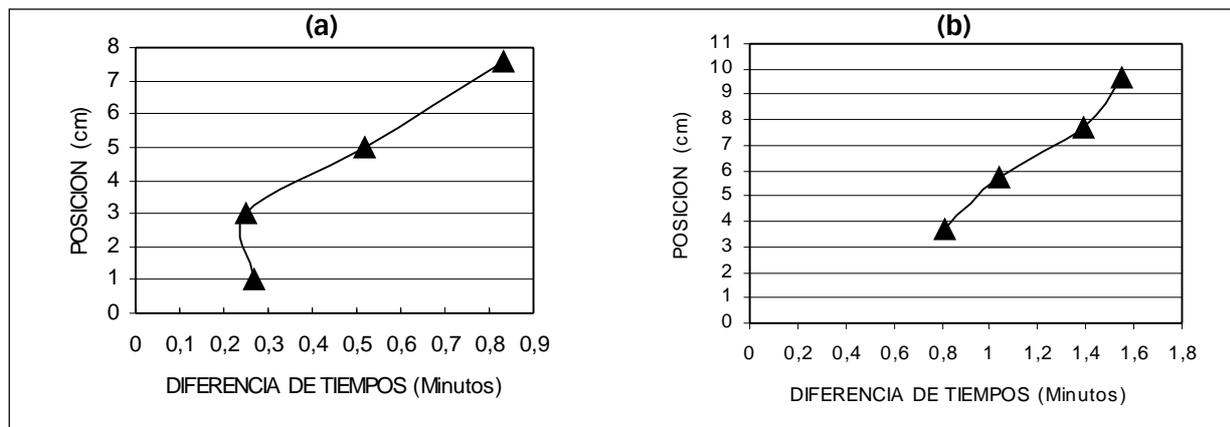


FIGURA 7: Velocidad de solidificación local (V_{SL}). (a) Experiencia N° 2. Aleación Al-10%wtSi-2.5%wtCu. (b) Experiencia N° 4. Al-2%wtCu

Tabla 2: Velocidades de las interfases líquida (V_L) y sólida (V_S) y velocidad de solidificación local (V_{SL})

N°	Aleación	V_L (cm/seg)			V_S (cm/seg)			V_{SL} (cm/seg)		
		V_{L1}	V_{L2}	V_{L3}	V_{S1}	V_{S2}	V_{S3}	V_{SL1}	V_{SL2}	V_{SL3}
2	Al-10%Si-2.5%wtCu	0.026	0.048	0.111	0.027	0.036	0.060	-1	0.144	0.133
3	Al comercial	0.100	0.100	0.248	0.061	0.051	0.105	0.159	0.111	0.183
4	Al-2%wtCu	0.900	0.09	0.444	0.124	0.047	0.144	0.144	0.096	0.215
5	Al-2%wtCu	0.046	0.07	0.13	0.047	0.075	0.148	-1.486	-1.13	-1.075

Gradientes de temperatura

Los gradientes de temperatura para cada par de termocuplas contiguas se calculan como el cociente entre la diferencia de temperaturas a la diferencia de distancias entre termocuplas. Si el error promedio en la medición de las temperaturas es de $\Delta T @ 0,5^{\circ}\text{C}$ y el error promedio en la medición de las distancias es $\Delta X = 0,1 \text{ cm}$ el error en el gradiente medido será

$$\Delta G = \frac{G}{T_{i-1} - T_i} + 0.04.G \quad (2)$$

En la Figura 8 se puede observar la gráfica de variación de gradientes en función del tiempo para dos experiencias distintas, con Al-10%wtSi-2.5%wtCu y con Al-2%wtCu.

Vemos que en ambos casos y para sistemas de aleaciones diferentes, cuando ocurre la TCE, el gradiente de temperatura adelante de la interfase alcanza valores mínimos, y en las experiencias con Al-2%wtCu alcanza valores negativos de hasta $-3.89^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, como se puede apreciar en la Figura 8(b) y en la Tabla 1.

Estos resultados coinciden con los obtenidos previamente en aleaciones Pb-Sn [1-5] y con los obtenidos recientemente por Gandin [9] en aleaciones Al-Cu.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En resumen, los principales resultados pueden enunciarse como sigue:

- 1) El sistema de medición de temperaturas permitió determinar los gradientes de temperatura en el líquido y en el sólido durante la solidificación.
- 2) En ambos casos y para sistemas de aleaciones diferentes, cuando ocurre la TCE, el gradiente de tempera-

tura adelante de la interfase alcanza valores mínimos, y en las experiencias con Al-2%wtCu alcanza valores negativos de hasta $-3.89^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. Estos resultados coinciden con los obtenidos en aleaciones Plomo-Estaño.

- 3) El valor del gradiente crítico es independiente de la concentración de soluto y del sistema de aleación.
- 4) En aleaciones Al-2%wtCu, a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento en el líquido aumenta la longitud de la zona columnar.
- 5) Los valores de velocidades de interfase crítica son del orden de 0.048 cm/seg para Al-10%wtSi-2.5%wtCu y entre 0.07 cm/seg a 0.9 cm/seg para Al-2%wtCu.
- 6) En las experiencias se observó recalcancia en las posiciones de las termocuplas ubicadas en la zona equiaxial de las probetas con valores entre 0.28°C y 2.25°C .
- 7) La transición de estructura columnar a equiaxial no es abrupta, sino que se produce en forma gradual, observándose en las probetas una zona de TCE del orden de un cm o mayor.

AGRADECIMIENTOS

Uno de los autores, Alicia E. Ares, agradece al CONICET por el soporte financiero.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ares, A. E.; Schvezov, C. E. *Solidification Parameters during the Columnar-to-Equiaxed Transition in Lead-Tin Alloys*, Metall. Trans., 31A: p.1611-1625. 2000.
2. Ares, A. E. Ms.Sc. Thesis. UNSAM-CNEA. Buenos Aires. Argentina. 1997.
3. Ares, A. E.; Schvezov, C. E. *Transición Columnar a Equiaxial en Aleaciones Plomo Estaño. Primeros Avances*; Anales AFA, 8: p. 247-253. 1996.

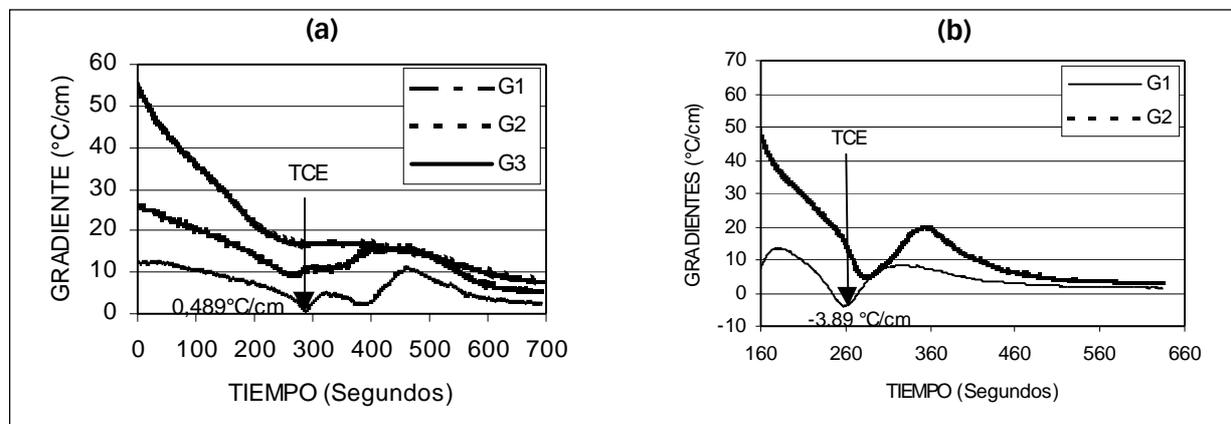


FIGURA 8: Gradientes versus tiempo. (a)Experiencia N° 2.Al-10%wtSi-2.5%wtCu. (b)Experiencia N° 4.Al-2%wtCu

4. **Ares**, A. E.; **Schvezov**, C. E. *Transición Columnar a Equiaxial en Aleaciones Plomo- Estaño*, Anales SAM '98. p. 53-56. 1998.
5. **Ares**, A. E. Ph D. Thesis. UNSAM-CNEA. Buenos Aires. Argentina. 2000.
6. **Speyer**, R. F. *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker Editor, New York, p. 30-109. 1994.
7. **Zhu**, Y. T.; **Devletian**, J. H. *Application of Differential Thermal Analysis to Solid-Solid Transitions in Phase Diagram*; Journal of Phase Equilibria, 15: p. 37-41. 1994.
8. **Moffatt**, W. G. *Handbook of Binary Phase Diagrams*, Published by General Electric Company Corporate Research and Development Technology Marketin Operation, New York, p. 259, 419, 437, 391. 1984.
9. **Gandin**, Ch. A. *From Constrained to Unconstrained Growth During Directional Solidification*; Acta Materialia, 48: p. 2483-2501. 2000.

P

PREDICCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS COLUMNAR Y EQUIAXIAL DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES PLOMO ESTAÑO

^{1/2}Ares, A. E. / ²Gueijman, S. F. / ²Schvezov, C. E.

¹ Becaria de Perfeccionamiento del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

² Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. (3300) Posadas-Misiones.

PREDICTION OF COLUMNAR AND EQUIAXED STRUCTURES DURING SOLIDIFICATION OF LEAD TIN ALLOYS

ABSTRACT

The columnar and equiaxed growth of low melting point binary alloys (Pb-Sn) was studied in a wide range of concentrations. From the temperature measurements, a number of important dynamic parameters were derived, such as cooling rate, gradients and the position and velocity of liquidus and solidus fronts. Those parameters were correlated with the structure as the length of the columnar grains and sizes of the equiaxed grains in each region. These correlations were used to predict the solidification structure with the aid of a thermal model during solidification. An original feature of the thermal model is the way the latent heat is calculated and released. The nucleation and growth of equiaxed grains is assumed to follow the supercooling from the liquidus temperature. A main observation from the model is the high number of equiaxed grains, which compete with the columnar growth in the transition.

KEYWORDS: directional solidification; computer simulation; heat transfer, CET modelling, Pb-Sn alloys.

RESUMEN

Se estudió el crecimiento de las estructuras columnar y equiaxial en un amplio rango de concentraciones en aleaciones de bajo punto de fusión (Pb-Sn). A partir de las mediciones de temperatura se derivó un importante número de parámetros dinámicos tales como velocidad de enfriamiento, los gradientes de temperatura, la posición y la velocidad de los frentes líquido y sólido. Estos parámetros se correlacionaron con la estructura, esto es con la longitud de los granos columnares y el tamaño de los granos equiaxiales en cada región. Estas correlaciones se utilizaron para predecir las estructuras de solidificación, con el objetivo de realizar el modelo térmico durante la solidificación. Una contribución original del modelo térmico es el modo en que se calcula el calor latente alcanzado. Cuando ocurre el sobreenfriamiento a partir de la temperatura *liquidus* se asume que nuclean y crecen los granos equiaxiales. La principal observación del modelo es el elevado número de granos equiaxiales que compiten con el crecimiento columnar cuando ocurre la transición.

PALABRAS CLAVES: solidificación direccional, simulación computacional, transferencia de calor, modelado de la TCE, aleaciones Pb-Sn.

INTRODUCCIÓN

La transición columnar a equiaxial durante la solidificación ha sido estudiada por muchos años. Las observaciones experimentales [1] muestran que la posición de la transición y el tamaño de los granos equiaxiales en fundiciones Aluminio-Cobre dependen de parámetros tales como el grado de sobrecalentamiento por encima del punto de fusión, la composición y la velocidad de enfriamiento. Hunt [2] consideró los factores que promueven la transición, y propuso ecuaciones que describen la nucleación y el crecimiento de los granos columnares y equiaxiales como una función del sobreenfriamiento constitucional.

Mahapatra y Weinberg [3] trabajaron con aleaciones Estaño-Plomo, y Ziv y Weinberg [4] con aleaciones Aluminio-Cobre mostrando que la posición de la transición en aleaciones solidificadas direccionalmente hacia arriba está relacionada al bajo gradiente de temperatura en el líquido adelante de la isoterma *liquidus*. Ares y Schvezov [5] mostraron, en aleaciones Plomo-Estaño, que el gradiente puede ser levemente negativo y las isothermas *liquidus* y *solidus* incrementan su velocidad en la transición. Similares resultados fueron obtenidos por Gandin [6] en aleaciones Aluminio-Cobre. Tomando en cuenta los resultados experimentales, ha existido un significativo esfuerzo en el modelado de la transición. Las partes esenciales del modelado matemático son el modelo macroscópico para la transferencia de calor y el modelo microscópico que describe la evolución de la fase que está solidificando, y la estructura y la evolución del calor latente a nivel local [7]. Flood y Hunt [8, 9] desarrollaron un modelo dinámico para la transición en lingotes solidificados direccionalmente; incorporaron en el modelo principios básicos de nucleación y leyes de crecimiento en cálculos de flujos de calor. Otros cálculos numéricos tendientes a predecir el crecimiento de grano y la transición [10-12] adoptaron un método probabilístico tal como el método de Monte Carlo. En esta clase de modelos se asumen fuertes simplificaciones para la nucleación y crecimiento de los granos dendríticos [10], los campos de temperatura se consideran uniformes [11] y, además, no se considera la difusión [12].

El objetivo del presente estudio es el de desarrollar un modelo semi-empírico para predecir la transición columnar-equiaxial basado en resultados experimentales, que fueran obtenidos a partir de mediciones propias durante la solidificación direccional de aleaciones Plomo-Estaño en muestras con y sin la presencia de transición. Las mediciones incluyen los gradientes de temperatura y las velocidades de los frentes de solidificación que se

incorporan al modelo numérico de transferencia de calor. Un aspecto particular del modelo es la detallada evolución del calor latente que se calcula a partir de las entalpías. El método permite el cálculo del calor latente en un amplio rango de concentraciones de la aleación, que puede ocurrir durante la solidificación. Además, el método es adecuado para el modelado y los cálculos de calor están en buena concordancia con los reportados en la literatura [13, 14] y se pueden extender a otras aleaciones binarias [15].

En el presente modelo las velocidades de enfriamiento y las posiciones de los frentes *liquidus* y *solidus* se utilizaron para predecir, por medio de una correlación, el ancho y la longitud de los granos columnares. La nucleación y crecimiento de los granos equiaxiales se modeló utilizando mediciones del sobreenfriamiento instantáneo, el tamaño de los granos observados y las leyes de crecimiento de los granos. Con este modelo las posiciones predichas de la transición ocurren cuando el gradiente de temperatura alcanza valores por debajo de 1°C/cm y la velocidad del frente *liquidus* se incrementa a valores alrededor de 0.01 cm/s, los cuales están en buena concordancia con los valores experimentales [5, 18].

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental y la técnica se describieron previamente [5]. Resumiendo, las aleaciones se solidificaron direccionalmente en moldes cilíndricos enfriados desde la base. Las temperaturas se midieron a intervalos regulares de tiempo de 10 segundos. Las aleaciones solidificadas se cortaron y se midieron las microestructuras de las regiones columnar y equiaxial, como así también el tamaño de los granos columnares y equiaxiales. Los resultados experimentales utilizados en la presente investigación corresponden a Pb-2wt%Sn.

CÁLCULOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Los cálculos del campo térmico en el presente problema de Stefan se realizaron utilizando un método de diferencias finitas explícito para resolver la ecuación de flujo de calor unidireccional. El calor latente del material solidificado en la zona pastosa se calculó utilizando el método de la entalpía [14, 15]. El calor específico y las conductividades térmicas del sólido y el líquido se asumieron que son dependientes de la temperatura y la concentración. Las ecuaciones no-lineales resultantes se linealizaron empleando la aproximación de la temperatura modificada [16]. Los coeficientes de transferencia de calor de la base y de la parte superior de la probeta se

determinaron como una función de la temperatura por el modelo inverso [17]. El mejor ajuste obtenido entre las temperaturas medidas y las calculadas es de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ cercano a la isoterma liquidus y de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ en las otras regiones. Esto puede apreciarse en la Figura 1 para un experimento con aleación Pb-2wt%Sn en la que los resultados se comparan con los valores calculados en cinco posiciones de la probeta.

a) Ancho de los granos columnares

En las muestras con granos columnares el ancho se puede correlacionar con la velocidad de enfriamiento durante el crecimiento columnar como sigue

$$\lambda = a * (\dot{T})^{-b} \tag{1}$$

MODELADO DE LA ZONA COLUMNAR

El modelado de la zona columnar consiste de dos partes, una para el ancho y la otra para la longitud de las columnas. En ambos casos el procedimiento estriba en una correlación de cada uno de estos parámetros con las principales variables que controlan la solidificación en ambas dimensiones.

donde λ es el ancho de los granos columnares, a y b son constantes. Para la aleación Pb-2wt%Sn los valores son $a = 3.0231$ y $b = 1/3$; $\dot{T} = dT/dt$ es la velocidad de enfriamiento en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durante la solidificación de la columna. Las curvas de temperatura y velocidad de enfriamiento típicas como una función del tiempo se muestran en la Figura 2.

La velocidad de enfriamiento, cuando el frente atraviesa la termocoupla, se grafica con el ancho dando la

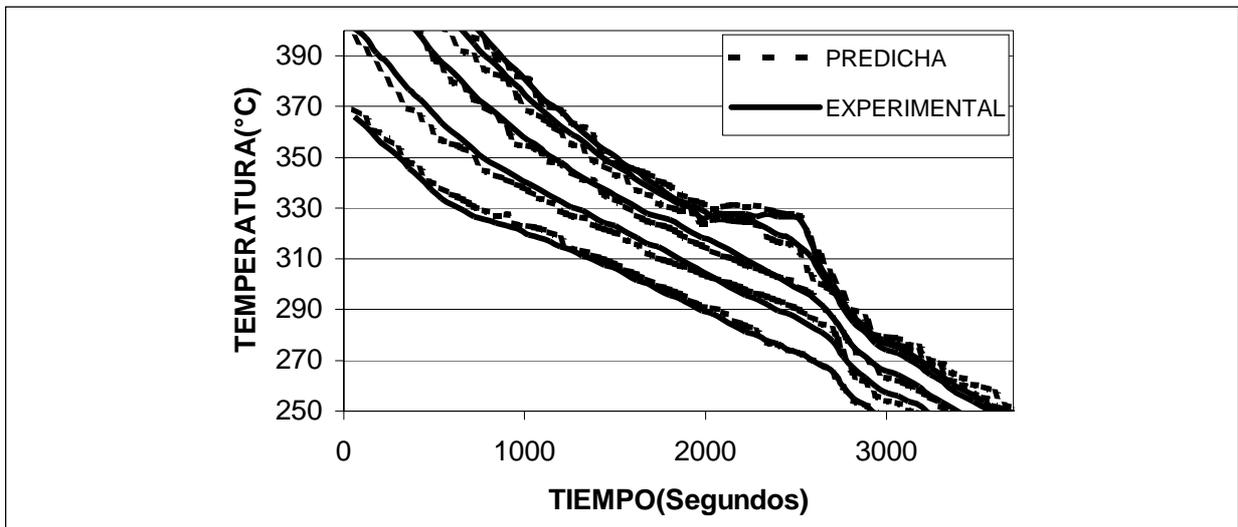


FIGURA 1: Temperaturas medidas y calculadas. Pb-2wt%Sn

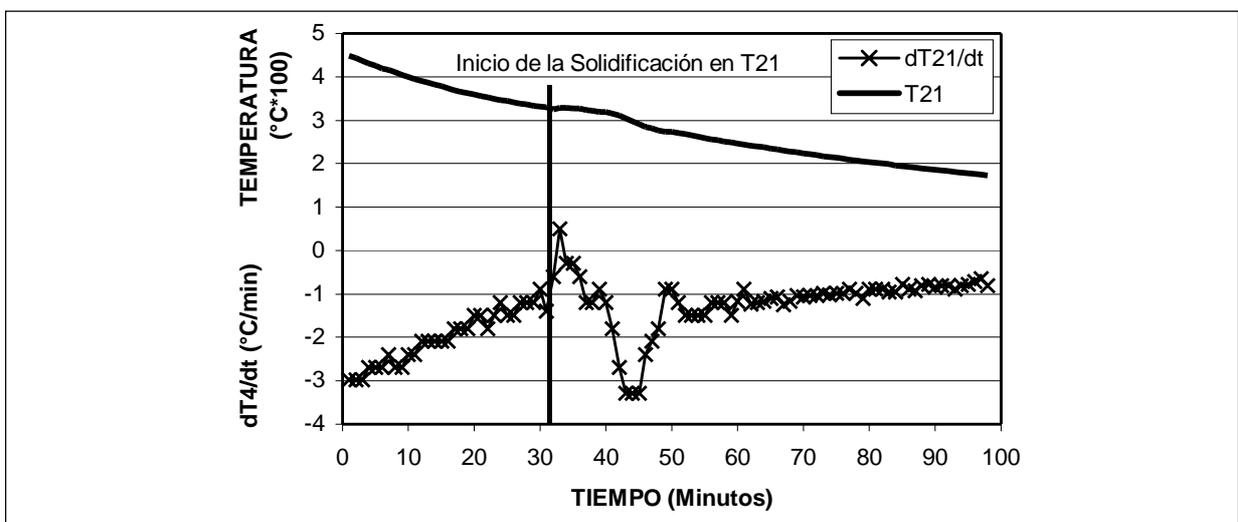


FIGURA 2: Curvas de temperatura y velocidad de enfriamiento típicas versus tiempo. Pb-2wt%Sn

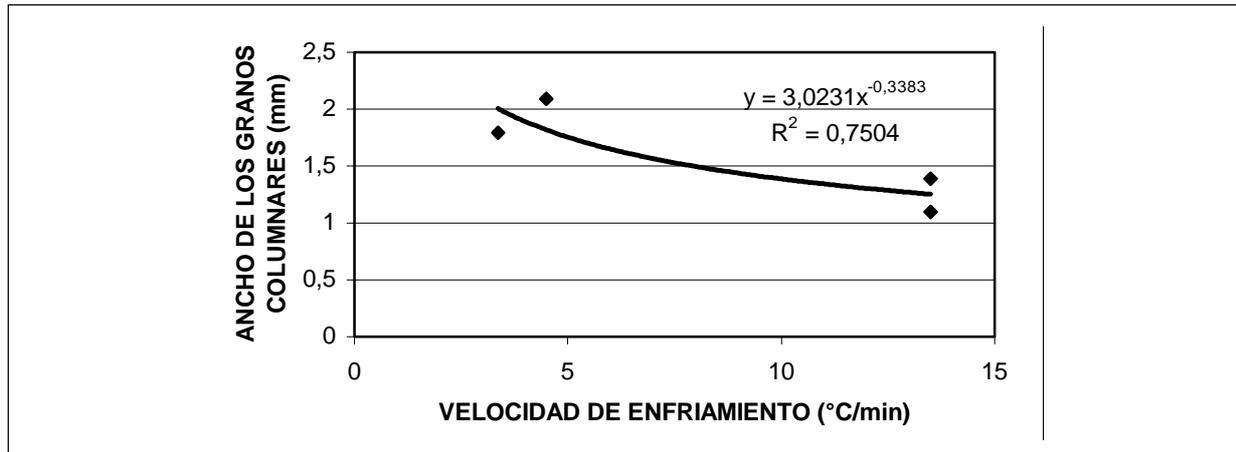


FIGURA 3: Ancho de los granos columnares versus velocidad de enfriamiento. Pb-2wt%Sn

correlación que se muestra en la Figura 3, para cuatro experiencias con aleación Pb-2wt%Sn. Es de interés notar que correlaciones similares se obtuvieron para el espaciado dendrítico secundario en aleaciones Al-Cu y Al-Si. [20-22]. La elección de una función no lineal se basa en esta observación y en el hecho de que columnas más anchas tienden a formarse con muy bajas velocidades de enfriamiento.

b) Longitud de los granos columnares

En principio, la longitud de los granos columnares se puede calcular directamente localizando la posición de la transición columnar a equiaxial. Se observó que la transición no es una línea pero ocurre en una región. Se puede asumir que esta región no puede ser mayor que el tamaño (o longitud) de la zona pastosa al momento de localizar la transición. Por lo tanto, si x_{CET}^L y x_{CET}^S son las posiciones de las isoterms *liquidus* y *solidus*, la longitud de la zona columnar L_{col} estará entre estos valores como sigue

$$L_{col} = x_{CET}^L - C(x_{CET}^L - x_{CET}^S) \quad (2)$$

donde C es un parámetro a ser determinado.

Las distancias x_{CET}^L y x_{CET}^S se pueden determinar de las mediciones de temperatura y también de los resultados del modelo. Es necesario remarcar que los experimentos muestran que ambas x_{CET}^L y x_{CET}^S son funciones no lineales del tiempo mientras que las interfaces sólida y líquida se aceleran durante la transición como muestran las Figuras 4 y 5.

El valor de la constante C se puede obtener utilizando los valores de x_{CET}^L , x_{CET}^S , y L_{col} determinados experimentalmente. El valor de la constante C calculado de esta manera para aleaciones Pb-2% wtSn es $C_{Pb-2\%wtSn} = 0.41 \pm 0.01$.

La longitud de los granos columnares calculada con la ecuación de arriba para cuatro experiencias se muestra en la Figura 6. Los valores superior e inferior de las longitudes columnares corresponden a las posiciones de las interfaces líquida y sólida. La línea entre ambas corresponde a los valores predichos. Además, se puede observar que la longitud de las columnas se incrementa con el aumento de la velocidad de enfriamiento en las experiencias 1 a 4 [18]. La correlación entre la longitud de las columnas con la velocidad de enfriamiento no puede realizarse tan claramente como en el caso del ancho. Por lo tanto, se puede concluir que velocidades de enfriamiento más elevadas producen cristales más largos y finos. El mismo efecto se observa para elevadas concentraciones del elemento aleante.

MODELADO DE LA SOLIDIFICACIÓN EQUIAXIAL

En la presente aproximación los tres aspectos fundamentales que se vinculan en el modelo son: (i) el sobreenfriamiento necesario para la nucleación y crecimiento de los granos equiaxiales, (ii) la evolución de la fracción de sólido y (iii) la ley de crecimiento de los granos.

El sobreenfriamiento local se define como $DT(t) = T_1$ y T_2 , donde T_1 y T_i son la temperatura *liquidus* y la temperatura medida instantánea, respectivamente. $DT(t)$ está relacionado a la fracción de sólido local $f_s(t)$ como $DT_{max} \cdot f_s(t)$ donde DT_{max} es la mayor diferencia de temperatura entre la temperatura *liquidus* y la temperatura *solidus* al comienzo y al final de la solidificación en el punto. Esta relación es posible debido a la forma del diagrama de fases Pb-Sn entre 0 y 0.74at.

La fracción de sólido se puede calcular como

$$f_s = N_g \cdot \frac{4}{3} \pi \bar{R}^3$$

donde \bar{R} es el radio promedio de los granos, y N_g es la densidad de los granos equiaxiales. En tal caso, combinando las dos ecuaciones para f_s se obtiene que

$$N_g \cdot \bar{R}^3 = \frac{3}{4} \pi \cdot \frac{\Delta T}{\Delta T_{max}} \quad (3)$$

$$R = \left(\frac{3\pi}{\Delta T_{max} N_g} \right)^{1/3} \cdot (\Delta T)^{1/3} \quad (4)$$

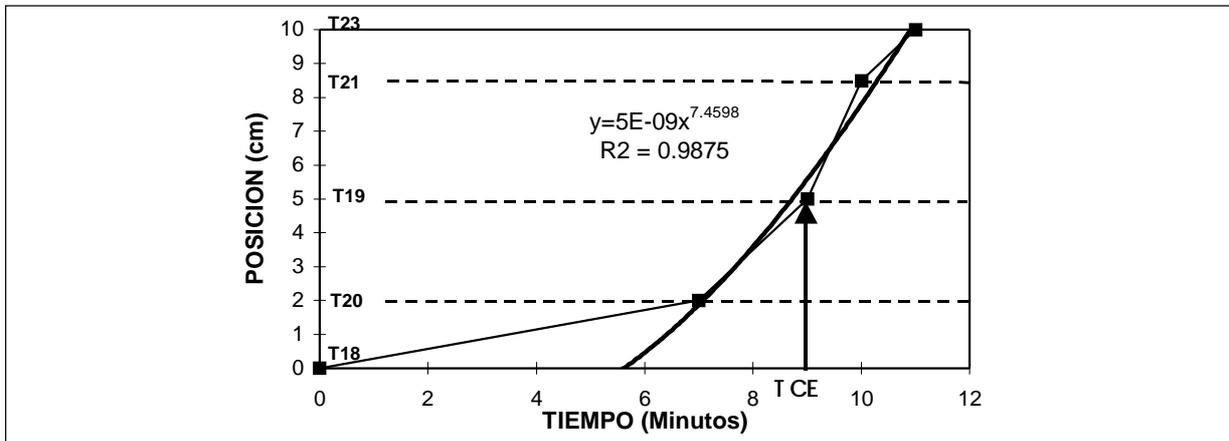


FIGURA 4: Posición de la interfase líquida *versus* tiempo. Pb-2wt%Sn

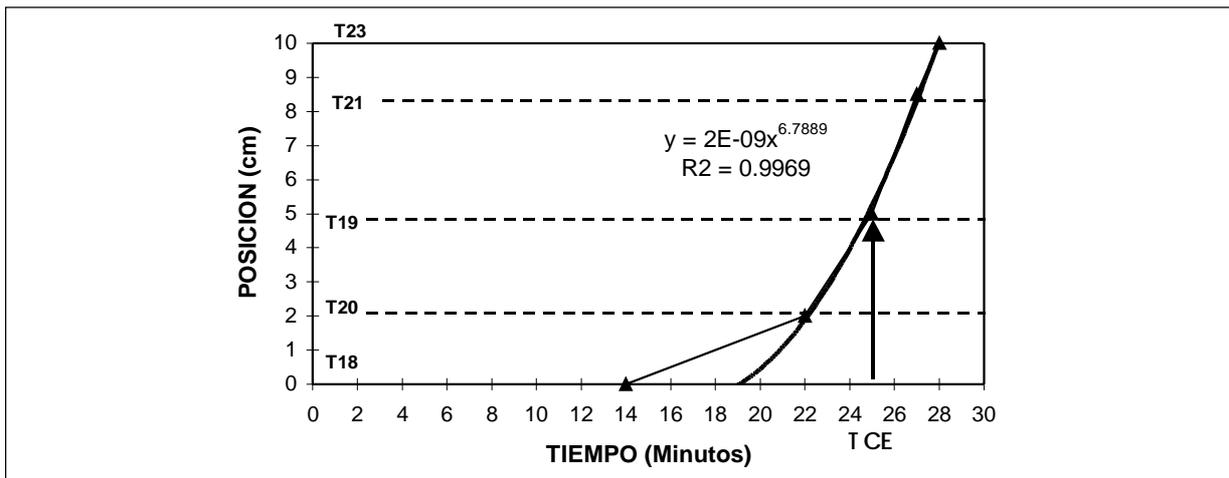


FIGURA 5: Posición de la interfase sólida *versus* tiempo. Pb-2wt%Sn

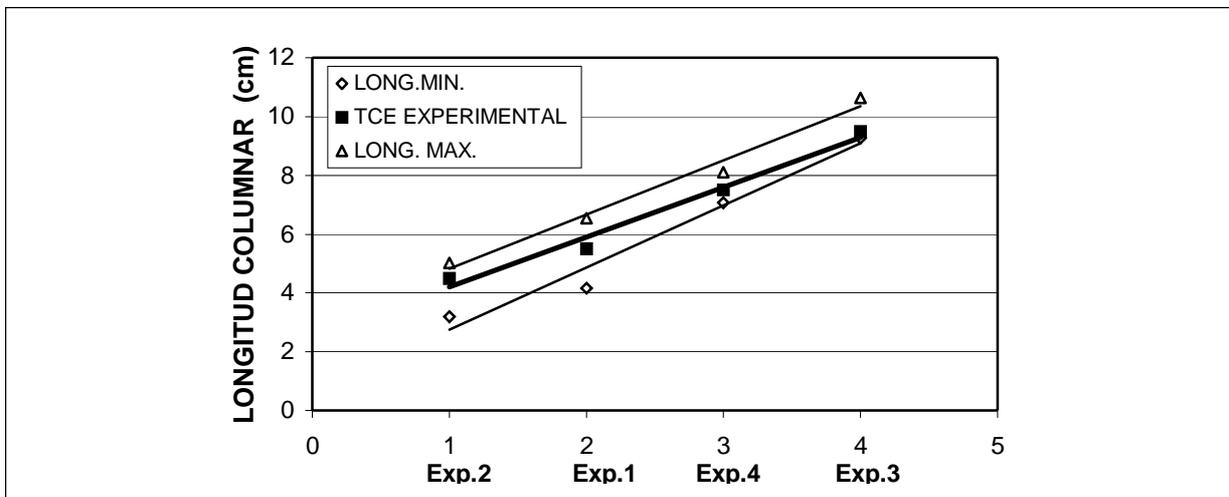


FIGURA 6: Longitud de los granos columnares calculada para cuatro experiencias. Pb-2wt%Sn

Si se asume despreciable el radio crítico de nucleación calculado, el radio crítico de los granos se puede considerar cero. La densidad final de los granos N_g , de acuerdo con los resultados experimentales, varía entre 0.1 a 0.3 $1/mm^3$ siendo más pequeños en la transición e incrementándose con la distancia a partir de la transición. Hay una correlación cualitativa con el gradiente de temperatura, la densidad final (la recíproca del volumen de grano) disminuye cuando el gradiente de temperatura aumenta; además, un mayor gradiente da una mayor dispersión en tamaño.

Estas observaciones indican que bajos gradientes (mayores tiempos de solidificación) tienden a dar una distribución más uniforme y un tamaño de grano más pequeño, que está asociado a un crecimiento más cooperativo de los granos que en el caso de gradientes más elevados donde hay mayor competencia y donde estos granos crecen más rápido que los otros [5, 18]. En términos generales se observa que para aleaciones Pb-2wt%Sn el gradiente térmico y la densidad de granos están relacionados con $N_g @ G$ con G en $^{\circ}C/mm$ y N_g en $1/mm^3$. Esto es, a $0.1^{\circ}C/mm$ el gradiente tiende al valor de la densidad de granos de $0.1 1/mm^3$. En forma similar se observó en otras aleaciones de acuerdo con reportes de la literatura [13, 19].

MODELADO DE LA TRANSICIÓN

Se observó que la transición ocurre cuando el gradiente de temperatura alcanza valores por debajo de $1^{\circ}C/cm$ y la velocidad del frente líquido se incrementa a valores por encima de $0.01 cm/s$. Siguiendo estas dos condiciones, la posición de la transición se puede ubicar desde el comienzo de la solidificación. Utilizando cálculos numéricos de los gradientes y velocidades del frente *liquidus*, y aplicando las condiciones de más arriba para la transición en aleaciones Pb-2wt%Sn, se obtienen las

posiciones de la transición predichas para cuatro experiencias como se indica en la Figura 7 y en la Tabla 1. Como se puede observar, la mayor discrepancia es de 16%.

Tabla 1: Posiciones de la TCE predichas y medidas. Pb-2wt%Sn.

Experiencia N°	TCE predicha (cm)	TCE medida (cm)	Error relativo %
1	5.016	4.5	10.28
2	6.55	5.5	16.03
3	8.11	7.5	7.52
4	10.64	9.5	10.71

CONCLUSIONES

Se propusieron ecuaciones constitutivas semiempíricas para el estudio de solidificación unidireccional de aleaciones Pb-Sn. Estas ecuaciones se acoplan al modelo térmico permitiendo la predicción de los principales parámetros de la macroestructura del lingote tales como: ancho y longitud columnar, posición de la transición de estructura columnar a equiaxial y tamaño de grano equiaxial.

El modelo térmico predice las temperaturas con una exactitud de $\pm 3^{\circ}C$ en la región cercana a la temperatura liquidus y $\pm 5^{\circ}C$ en las otras regiones.

La posición de la transición de estructura columnar a equiaxial se predice dentro de un 16% de error.

El ancho de los granos columnares disminuye con la inversa de la raíz cúbica de la velocidad de enfriamiento, similar al comportamiento del espaciado dendrítico secundario.

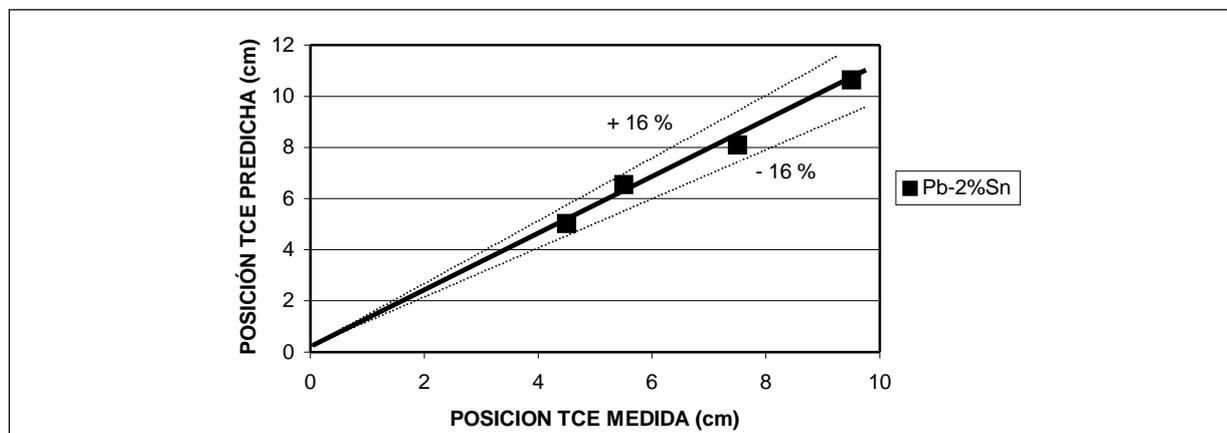


FIGURA 7. Comparación de la posición de la TCE predicha con las posiciones de la TCE experimentales. Pb-2wt%Sn

La longitud de las columnas se puede estimar dentro de la zona pastosa a partir de las posiciones de las isoterms *liquidus* y *solidus* y sus velocidades obtenidas de los cálculos de temperatura.

La densidad final de los granos se puede estimar de los gradientes térmicos durante la solidificación. La densidad final incrementa con el gradiente después de la transición.

AGRADECIMIENTOS

Uno de los autores, Alicia E. Ares, agradece al CONICET por el soporte financiero.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Chalmers**, B. *Principles of Solidification*, Wiley Editor, New York, NY. p. 255. 1964.
2. **Hunt**, J. D. *Mater. Sci. Eng.*, 65: p.75-83. 1984.
3. **Mahapatra**, R. B.; **Weinberg**, F. *Metall Trans.*, 18B: p. 425-432. 1987.
4. **Ziv**, I.; **Weinberg**, F. *Metall. Trans.*, 20B: p. 731-734. 1989.
5. **Ares**, A. E.; **Schvezov**, C. E. *Metall. Trans.*, 31A: p. 1611-1625. 2000.
6. **Gandin**, Ch. A. *Acta Materialia*, 48: p. 2483-2501. 2000.
7. **Rappaz**, M. *Int. Met. Rev.*, 34: p. 93-123. 1989.
8. **Flood**, S. C.; **Hunt**, J. D., *Appl. Sci. Res.*, 44: p. 27-42. 1987.
9. **Flood**, S. C.; **Hunt**, J. D. J. *Crystal Growth*, 82: p. 552-560. 1987.
10. **Brown**, S. G. R.; **Spittle**, J. A. *Mater. Sci. Technol.*, 5: p. 362-368. 1989.
11. **Zhu**, P.; **Smith**, R. W. *Acta Metall. Mater.*, 40: p. 3369-3379. 1992.
12. **Rappaz**, M.; **Gandin**, Ch. A. *Acta Metall. Mater.*, 41: p. 345-360. 1993.
13. **Lowe**, G. T. M. Sc. Thesis. The University of British Columbia. Canadá. 1990.
14. **Gueijman**, S. F.; **Ares**, A. E.; **Schvezov**, C. E. *Light Metals 2000*. p. 615-621. 2000.
15. **Ares**, A. E.; **Gueijman**, S. F.; **Schvezov**, C. E. *Light Metals 2001*. p.1078-1084. 2001.
16. **Sánchez Sarmiento**, G.; *Apuntes de la Maestría en Matemática Aplicada*. Misiones. Argentina. 1997.
17. **Gueijman**, S. F.; **Ares**, A. E.; **Schvezov**, C. E. *Programa Computacional Utilizando Ingeniería Inversa para el Cálculo de los Coeficientes de Transferencia Térmica en Solidificación Unidireccional*, Jornadas SAM 2000. En prensa. 2000.
18. **Ares**, A. E. Ph D. Thesis. UNSAM-CNEA. Buenos Aires. Argentina. 2000.
19. **Gandin**, C. H.; **Rappaz**, M. *Acta Metall. Mater.*, 42: 2233-2246. 1994.
20. **Kurz**, W.; **Fisher**, D. J. *Acta Metall.*, 29: p. 11-20. 1981.
21. **Wang**, C. Y.; **Beckermann**, C. *Metallurgical and Materials Transactions*, 25 A: p. 1-13. 1994.
22. **Jones**, H. *Mater. Sci. Eng.*, 65: p. 145-56. 1984.



MODELADO DEL CALOR LATENTE DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES BINARIAS BASE ALUMINIO, ZINC Y NÍQUEL

^{1/2} Ares, A. E. / ²Gueijman S. F. / ²Schvezov C. E.

¹ Becaria de Perfeccionamiento del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

² Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. (3300) Posadas-Misiones.

LATENT HEAT EVOLUTION DURING SOLIDIFICATION OF ALUMINUM, ZINC AND NICKEL BINARY BASED ALLOYS

ABSTRACT

A thermodynamic model for the calculation of the latent heat during solidification modeling with emphasis on its evolution in the mushy zone has been recently presented. The calculations were applied to Lead-Tin alloys and the results were in agreement with experimental data. These calculations are now extended to binary aluminum alloys such as Al-Cu, Al-Zn and Ni-Zr alloys in a range of concentrations. The results show similar behavior of the latent heat as observed in Lead-Tin alloys, that is, with a larger amount of latent heat being released at the beginning of the alloy solidification. In the present report these results are presented and discussed.

KEYWORDS: solidification, binary alloys Al, Zn and Ni, thermodynamic model, enthalpy, latent heat.

RESUMEN

Utilizando un modelo termodinámico propio que fuera aplicado a aleaciones Plomo Estaño, el cual demostró buena concordancia con datos reportados en la literatura y que contempla aspectos termodinámicos tales como la trayectoria de solidificación, la fracción sólida *versus* la temperatura y la evolución de la entalpía y el calor latente en la zona pastosa, se calcula ahora la evolución del calor latente de aleaciones binarias base Aluminio, base Zinc y base Níquel en un rango de concentraciones. Los resultados que se presentan y discuten en este trabajo muestran una gran cantidad de calor latente alcanzado al comienzo de la solidificación de la aleación, y los valores están en buena concordancia con los datos reportados en la literatura.

PALABRAS CLAVES: solidificación, aleaciones binarias Al, Zn y Ni, modelo termodinámico, entalpía, calor latente.

INTRODUCCIÓN

En un trabajo previo se presentó un método general para el cálculo del calor latente durante la solidificación de aleaciones binarias [1]. El método fue aplicado a aleaciones Plomo-Estaño en un amplio rango de concentraciones, desde 0% a 0.74% at Sn y los resultados se analizaron y compararon con valores del calor latente determinados experimentalmente y con los reportados en la literatura. El calor latente se calculó a partir de las entalpías de los constituyentes puros utilizando un método adecuado para el modelado de la solidificación, particularmente para cálculos detallados y descripciones de la zona pastosa.

El método fue exitosamente extendido a otras aleaciones tales como Al-Cu, Zn-Al y Ni-Zr; los resultados de los cálculos se presentan en este trabajo.

REVISIÓN DEL MÉTODO

El calor latente se define como la diferencia entre las entalpías del líquido y el sólido, los cuales solidifican a una temperatura específica y para una concentración de aleación.

Si la temperatura en el elemento *i* disminuye una cantidad diferencial dT o $T_{i,j+1} - T_{i,j}$ la nueva fracción de sólido, $f_{i,j+1}^S$ debido a la solidificación será $f_{i,j+1}^S$. Esta nueva fracción de sólido se expresa por la regla de la palanca. El cambio de entalpía en el elemento estará expresado por

$$\Delta H_{j+1} dm = H_{j+1}^L dm_{j+1}^L + H_{j+1}^S dm_{j+1}^S - H_j^L dm_j^L - H_j^S dm_j^S \quad (1)$$

que para pequeños cambios en la fracción que solidifica se puede escribir como

$$dH_{j+1} = [H_{j+1}^L - H_{j+1}^S] df_{j+1}^S \quad (2)$$

y el calor latente total para la solidificación de todo el elemento es

$$L(x_a) = \int_0^1 [H_L - H_S] df_S = \int_{T_L}^{T_S} [H_L - H_S] \frac{df_S}{dT} dT \quad (3)$$

Las entalpías de las aleaciones líquida y sólida se calculan para la aleación binaria del elemento A y B mediante las siguientes expresiones

$$H^L = H_A^L(T)(1 - x_B^L) + H_B^L(T)x_B^L + \Delta H_M^L(x_B^L) \quad (4)$$

y

$$H^S = H_A^S(T)(1 - X_B^S) + H_B^S(T)X_B^S + \Delta H_M^S(X_B^S) \quad (5)$$

para las entalpías del líquido y el sólido, respectivamente. En las ecuaciones de arriba $\Delta H_M^L(x_B^L)$ y $\Delta H_M^S(x_B^S)$ son las entalpías de mezcla para las concentraciones x_B^L y x_B^S respectivamente. Las entalpías de la zona pastosa, esto es las entalpías de interés durante la solidificación, se expresan de la siguiente forma

$$\Delta H_M = f_S H_S + (1 - f_S) * H_L \quad (6)$$

Para aleaciones Pb-Sn están disponibles los datos necesarios para el cálculo, las entalpías de los constituyentes también como las entalpías de mezcla para las aleaciones líquida y sólida. En este caso, se observó que la entalpía de mezcla tiene un efecto sobre la entalpía de la aleación, mientras que tiene poco efecto o ninguno sobre el calor latente [1, 2].

El método permite el cálculo del calor latente alcanzado durante la solidificación de un elemento según la temperatura decae desde la temperatura de *liquidus* a la de *solidus*. Si se asume solidificación de equilibrio y se aplica la regla de la palanca, que puede ser modificada levemente contabilizando temperaturas no uniformes en el elemento, el calor latente alcanzado es no lineal con la temperatura. Mostrando una gran cantidad de calor alcanzado en los primeros instantes de la solidificación. El efecto se atribuye a la forma de las líneas *liquidus* y *solidus* en el diagrama de fase. El calor latente total alcanzado con la ecuación (3) está en muy buena concordancia con los datos reportados de calores latentes a diferentes concentraciones de aleación obtenidos experimentalmente.

En el presente trabajo los cálculos se aplican a otras aleaciones de interés tecnológico como Al-Cu, Zn-Al y Ni-Zr. Los resultados se presentan a continuación.

RESULTADOS

Las aleaciones seleccionadas son Aluminio-Cobre, Zinc-Aluminio y Níquel-Circonio.

Los datos presentados cubren la región rica en Aluminio, Zinc y Níquel, respectivamente, para concentraciones de elemento aleante desde 0% wt a la composición eutéctica dentro de la región pastosa. El formato de los datos presentados son las respectivas entalpías como una función de mantener la temperatura o la concentración constante, esto es isotermas o líneas de isoconcentración, respectivamente. En estas aleaciones la entalpía de mezcla no está incluida. Los valores de las entalpías y diagramas de fase para los constituyentes se tomaron de la literatura [3-7].

Aleaciones Aluminio-Cobre

Los cálculos se realizaron utilizando datos publicados de las entalpías [3, 4] y de las líneas *solidus* y *liquidus* del diagrama de fase [5].

En las Figuras 1 y 2 se representan las entalpías de las aleaciones sólida y líquida, respectivamente. En la parte (a) como una función de la concentración y en la parte (b) como una función de la temperatura. Focalizando sobre la parte (a) se observa que la concentración posee un pequeño efecto sobre las entalpías; por consiguiente, las entalpías son fuertemente dependientes de la temperatura, como se esperaba.

En la Figura 3 se presentan las diferencias entre las entalpías del líquido y el sólido. En la parte (a) y para concentraciones por encima de 0.1% atómico la diferencia es prácticamente constante. En la parte (b) la entalpía disminuye con la temperatura. Los datos de la Figura 3 se pueden utilizar para evaluar el calor latente alcanzado durante la solidificación de Aluminio-Cobre para concentraciones entre 0 y 0.34% atómico. La entalpía de la aleación Al-2% wtCu se muestra en la Figura 4 en la región de temperaturas alrededor del rango de solidificación. La línea superior corresponde a la entalpía de la aleación líquida y la línea inferior a la aleación sólida. El

gap corresponde a la región pastosa. Como la temperatura de la aleación disminuye de la temperatura *liquidus* a la temperatura *solidus*, la entalpía de la mezcla del sólido y líquido disminuye siguiendo la línea en el *gap*. Se observa que el cambio en entalpía es mucho mayor al comienzo de la solidificación que al final. Este comportamiento tiene un efecto sobre el calor alcanzado durante la solidificación de un elemento como se muestra en la Figura 6(a). Puede verse que, como se sugirió previamente, existe mayor calor alcanzado al comienzo que al final de la solidificación. Este efecto es debido a la evolución de la fracción de sólido con la temperatura dada por el diagrama de fase, como puede verse en la Figura 6(b). En la figura, la evolución de la fracción sólida con la temperatura es altamente no lineal mostrando un 80% de fracción sólida en el primer tercio del rango de solidificación. Para referencia, en la misma figura también se dibujan las concentraciones de las aleaciones sólida y líquida. El área debajo de la línea en la Figura 6(a) o la integral de este calor alcanzado como una función de la temperatura, dada por la ecuación (3) corresponde al calor latente de la aleación a esa concentración. El valor obtenido después de la integración es 388.80 J/g que está en buena concordancia con el valor reportado para la misma concentración, Al-2% wtCu de 392 J/g [6].

El mismo procedimiento se siguió para otra concentración de aleación Al-4% wtCu. En este caso la entalpía en la región pastosa se grafica en la Figura 5 donde se observa que la entalpía cambia en forma similar a la aleación Al-2% wtCu.

La evolución del calor durante la solidificación es también similar y se muestra en la Figura 7. La integral de esta curva da un valor para el calor latente de 395.33 J/g que también está en muy buena concordancia con el valor reportado de 397 J/g [7]. Para la aleación con 20% wtCu y durante la solidificación, el líquido alcanza la concentración eutéctica, lo cual está reflejado en el *gap* del diagrama de la Figura 8. Para esta concentración el calor latente alcanzado con la temperatura también sigue el mismo comportamiento descrito antes.

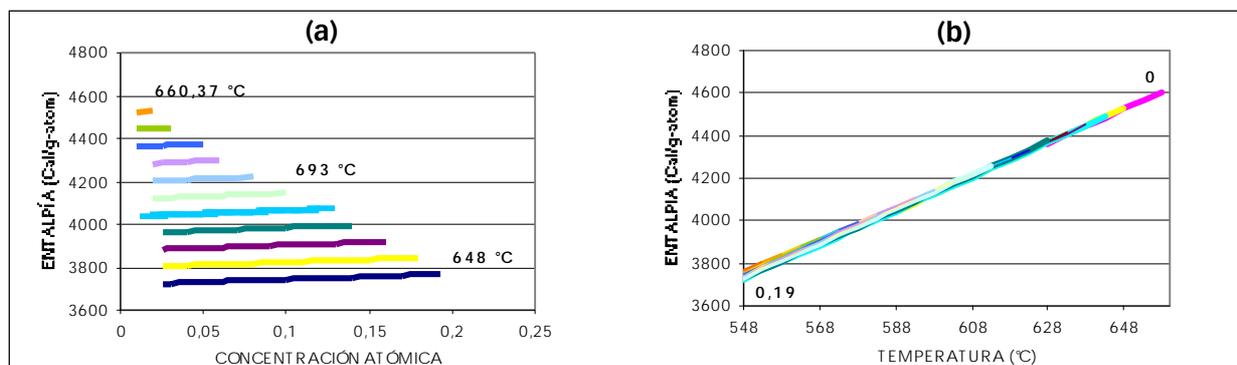


FIGURA 1: Entalpía de la aleación líquida en el rango de solidificación. (a) Versus concentración atómica. (b) Versus temperatura. AlCu

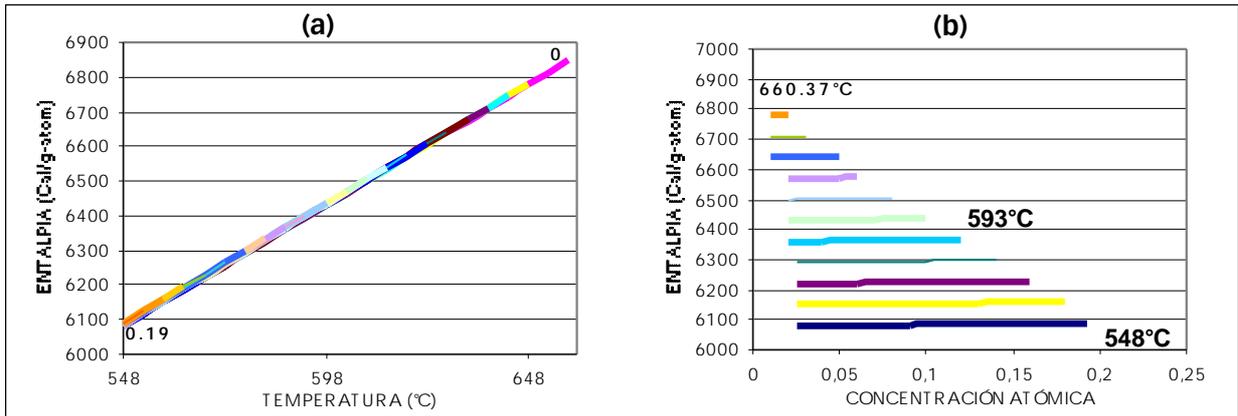


FIGURA 2: Entalpía de la aleación sólida en el rango de concentración. (a) Versus concentración atómica. (b) Versus temperatura. AlCu

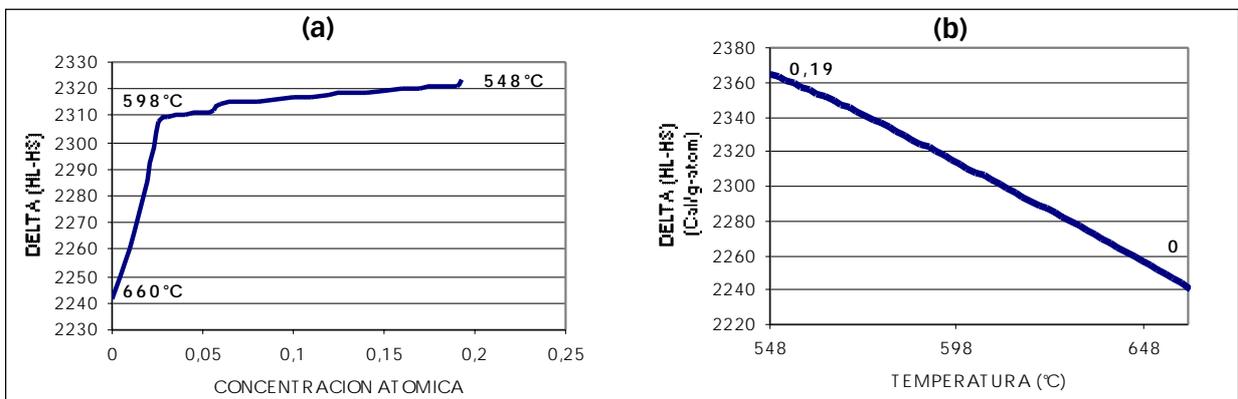


FIGURA 3: Diferencia de entalpía entre el líquido y el sólido. (a) Versus concentración atómica. (b) Versus temperatura. AlCu

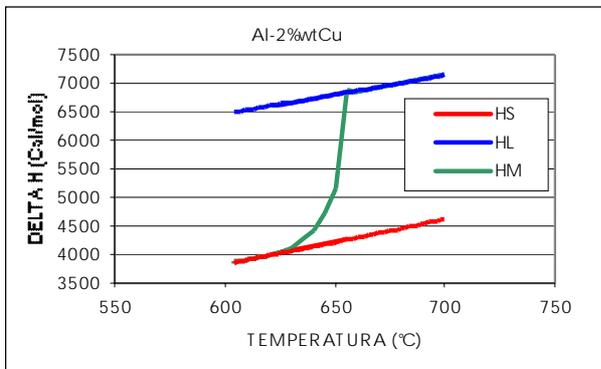


Figura 4: Entalpía de la aleación Al-2%wtCu en la región de temperaturas alrededor del rango de solidificación

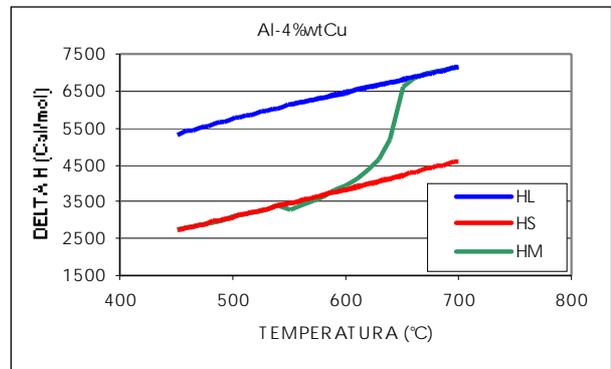


Figura 5: Entalpía de la aleación Al-4%wtCu en la región de temperaturas alrededor del rango de solidificación

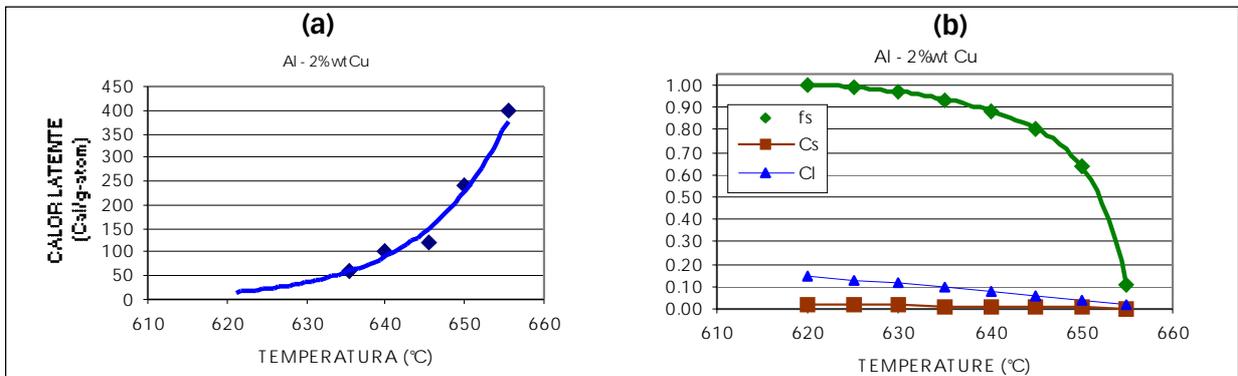


FIGURA 6: (a) Calor latente alcanzado versus temperatura. (b) Fracción sólida y concentración de la aleación sólida y líquida. Al-2%wtCu

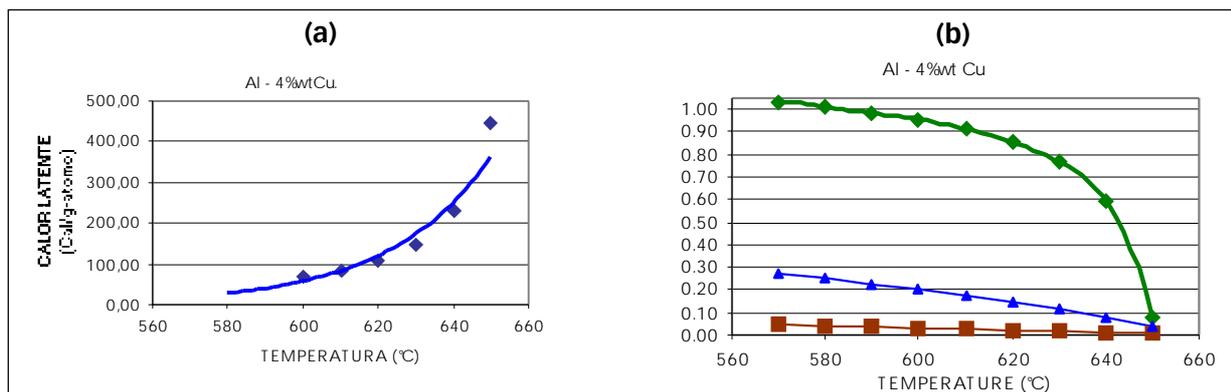


FIGURA 7: (a) Calor latente alcanzado *versus* temperatura. (b) Fracción sólida y concentración de la aleación sólida y líquida. Al-4%wtCu

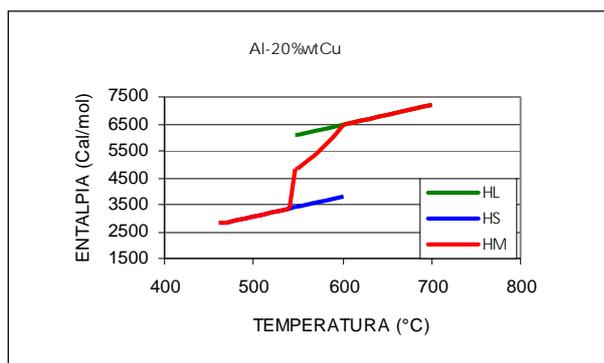


FIGURA 8: Entalpía de la aleación Al-20%wtCu en el rango de solidificación

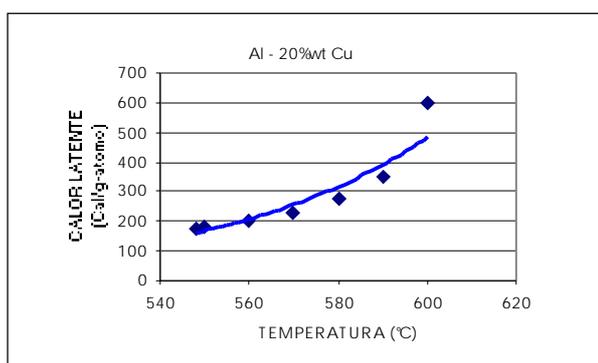


FIGURA 9: Calor latente alcanzado *versus* temperatura. Al-20%wtCu

Aleaciones Zinc-Aluminio

Las entalpías y el calor latente de las aleaciones Zinc-Aluminio se muestran en las Figuras 10 a 13. Los aspectos que pueden resaltarse para esta aleación con respecto a las aleaciones de Aluminio son: la disminución de la entalpía

de la aleación sólida con la temperatura (Figura 10(a)), una dependencia del calor latente con la concentración y la temperatura (Figura 11(a) y (b)), y un calor latente alcanzado más lineal durante la solidificación según se incrementa la concentración (comparar Figura 13).

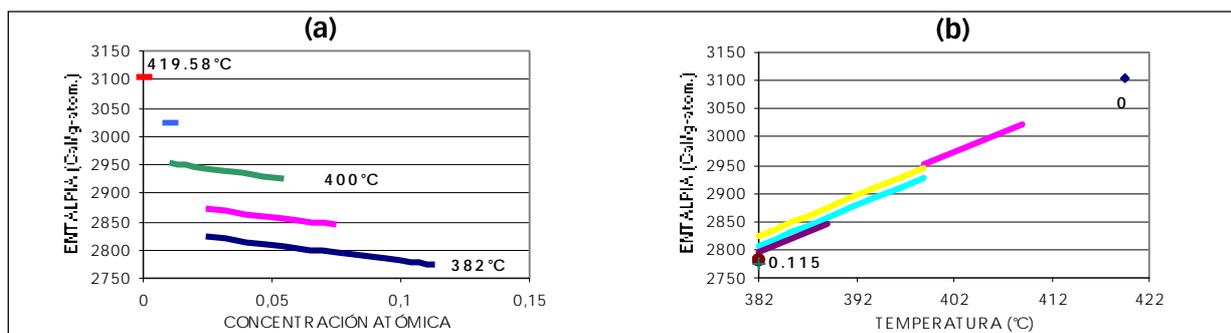


FIGURA 10: Entalpía de la aleación sólida en el rango de solidificación. (a) *Versus* concentración atómica. (b) *Versus* temperatura. ZnAl

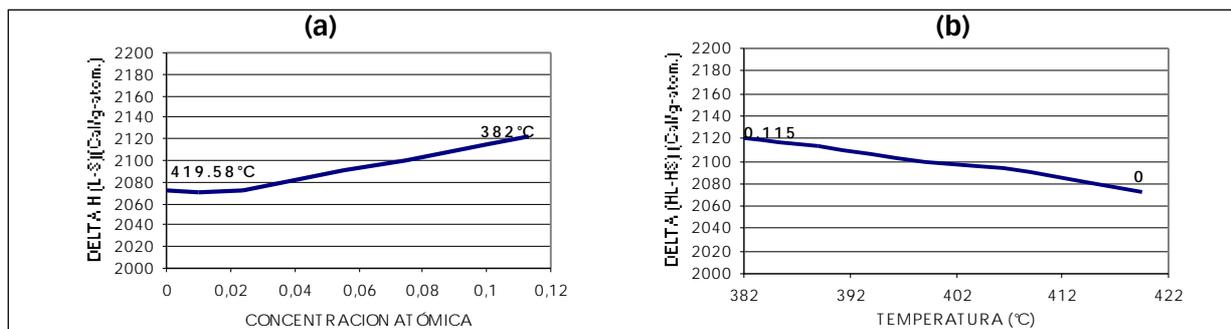


FIGURA 11: Diferencia de entalpía entre el líquido y el sólido. (a) *Versus* concentración atómica. (b) *Versus* temperatura. ZnAl

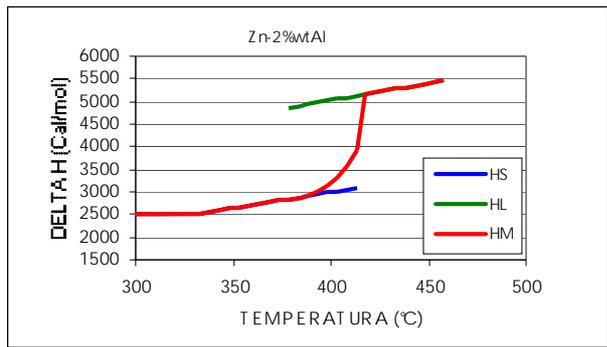


FIGURA 12: Entalpía de la aleación Zn-2%wtAl en el rango de solidificación

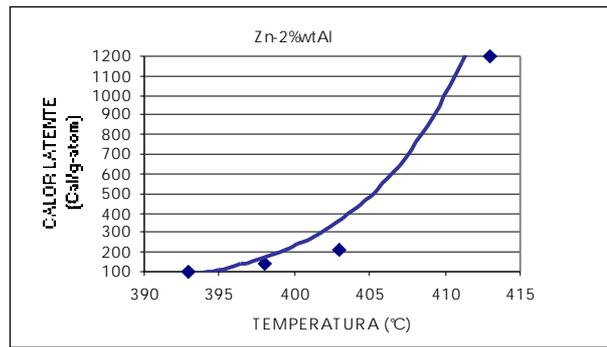


FIGURA 13: Calor latente alcanzado versus temperatura. Zn-2%wtAl

Aleaciones Níquel-Circonio

Los resultados para estas aleaciones se presentan en las Figuras 14 a 16. Nuevamente estas aleaciones presentan similar comportamiento a las anteriores con una particular baja dependencia del calor latente con la concentración y/o temperatura (Figuras 14), y un elevado calor latente alcanzado al comienzo de la solidificación (Figura 16) para bajas concentraciones.

dan valores integrados del calor latente que concuerdan muy bien con los valores experimentales reportados.

El método da valores de calor latente en un amplio rango de concentraciones por encima de la concentración o temperatura eutéctica.

El método es adecuado para propósitos de modelado, siempre que los datos sean fácilmente obtenidos y se puedan aplicar a la región pastosa en cada paso de la solidificación.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se presentó un método general para el cálculo del calor latente para aleaciones metálicas basado en primeros principios y cálculos simples. El método se aplicó a una variedad de aleaciones, tales como aleaciones base Aluminio, Zinc y Níquel. Los resultados de los cálculos

Los resultados del método aplicado a los casos específicos mostrados aquí indican una concordancia general; en todos los casos hay una gran cantidad de calor latente alcanzado en el comienzo de la solidificación en la región pastosa, que se atribuye a la forma del diagrama de fases, que da una elevada fracción sólida a elevadas temperaturas en el rango de solidificación para una dada

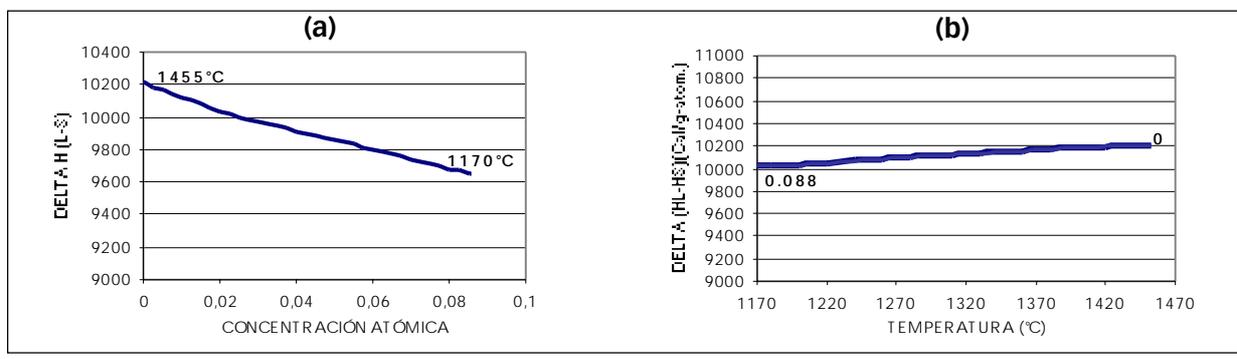


FIGURA 14: Diferencia de entalpía entre el líquido y el sólido. (a) Versus concentración atómica. (b) Versus temperatura. NiZr

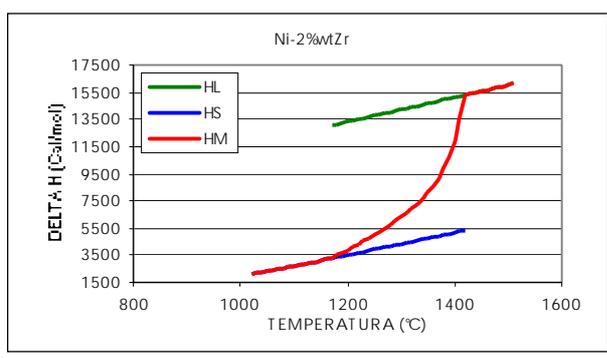


FIGURA 15: Entalpía de la aleación Ni-2%wtZr en el rango de solidificación

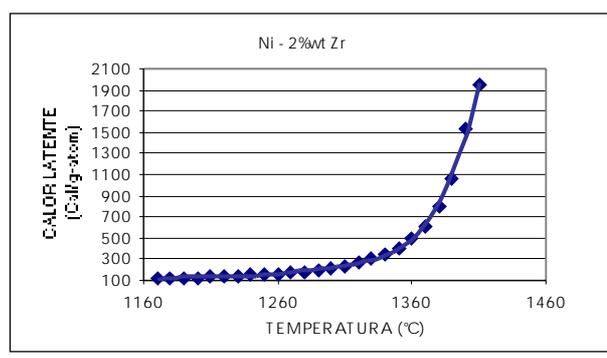


FIGURA 16: (a) Calor latente alcanzado versus temperatura. Ni-2%wtZr

concentración. Este efecto es menos pronunciado cuando se incrementa la concentración de la aleación. ●

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Luis Gribaudo de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) por varias discusiones útiles.

Uno de los autores, Alicia E. Ares, agradece al CONICET por el soporte financiero.

REFERENCIAS

1. **Gueijman**, S. F.; **Ares**, A. E.; **Schvezov**, C. E. *Enthalpy Variations and Latent Heat Evolution During Solidification of Lead Tin Alloys*. Light Metals 2000, The Minerals, Metals and Materials Society Editor, Warrendale, PA. p. 615-621. 2000.
2. *Modelo Termodinámico para la Solidificación de Aleaciones Plomo Estaño*; Actas de las Jornadas SAM 2000. En prensa. 2000.
3. **Hultgren**, R.; **Desai**, P. .D.; **Hawkins**, D. T.; **Gleiser**, M.; **Kelley**, K. K. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*; American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073, p.206-267. 1973.
4. **Witusiewicz**, V. T.; **Sommer**, F. *Enthalpy of Mixing of Liquid Ni-Zr and Cu-Ni-Zr Alloys*; Metallurgical and Materials Transactions, 31B: p. 277-284. 2000.
5. **Moffatt**, W. G. *Handbook of Binary Phase Diagrams*; Published by General Electric Company Corporate Research and Development Thechnology Marketin Operation, New York. p. 259, 419, 437, 391. 1984.
6. **Ruben**, S. *Handbook of the Elements*; Court Publishing Company, La Salle, Illinois: p. 59-102. 1984.
7. **Wang**, C. Y.; **Beckermann**, C. *Materials Processing in the Computer Age II*; The Minerals, Metals and Materials Society Editor, Warrendale, PA. p. 135. 1994.

E

EVALUACIÓN DEL ATAQUE CORROSIVO LOCALIZADO EN ACEROS INOXIDABLES DE ALTO CROMO EXPUESTOS A MEDIOS OXIDANTES CLORURADOS

Ruiz, E. R. / Stampella, R. S. / Méndez, C. M.

Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales - U.Na.M.

Felix de Azara N° 1552 - Posadas - Misiones - (3300) Telefax: 03752-425414

EVALUATION OF LOCALIZED CORROSION ATTACK ON HIGH CHROMIUM STAINLESS STEELS IN CHLORINATED OXIDANT MEDIA

ABSTRACT

The resistance to localized corrosion of the commercial AL29-4C, Sea Cure and E-Brite ferritic stainless steels are evaluated in the present work. The low content of interstitials (C, N), the high chromium and molybdenum contents plus the addition of niobium and/or titanium make these alloys technically very attractive. In many environments these stainless steels behave better than other, more expensive, resistant materials.

Data were obtained by electrochemical techniques assisted by optical microscopy. Samples were exposed to chloride-containing environments with or without the addition of chlorine dioxide as an oxidant.

The influence of the chloride concentration, pH, temperature and chlorine dioxide concentration on the localized corrosion resistance of the ferritic stainless steels are shown.

KEY WORDS: ferritic stainless steels, localized corrosion, chloride concentration, chlorine dioxide.

RESUMEN

En el presente estudio se evalúa la resistencia al ataque corrosivo localizado de los aceros inoxidable ferríticos comercialmente conocidos como AL29-4C, Sea-Cure y E-Brite. Estas aleaciones son atractivas desde el punto de vista de su composición, ya sea por el bajo contenido de componentes intersticiales (C, N), el alto contenido de cromo, como por el agregado de niobio y/o titanio y molibdeno. Estos aceros compiten satisfactoriamente, en ciertos medios, con materiales más caros.

Para obtener los datos deseados se llevaron a cabo medidas electroquímicas asistidas con microscopía óptica. Se expuso el material a distintos medios clorurados con y sin el agregado de un agente oxidante que, para este estudio, se utilizó dióxido de cloro.

Se muestra la influencia de los parámetros concentración de cloruro, concentración de dióxido de cloro, pH y temperatura sobre la resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidable probados.

PALABRAS CLAVES: aceros inoxidable ferríticos, corrosión localizada, concentración de cloruros, ClO₂.

INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidable ferríticos tienen un tamaño de grano relativamente grande después de soldados lo que puede afectar algunas propiedades mecánicas. Esto y su relativa baja tenacidad a bajas temperaturas -tenacidad que disminuye con el aumento del contenido de cromo limitan su uso en aplicaciones estructurales. Consecuentemente, estos aceros son particularmente usados donde se requiere buena resistencia a la corrosión, brillo y terminaciones con pulido fino. Sin embargo, a partir del comienzo de la década del '70 se ha desarrollado una familia de aceros inoxidable ferríticos con bajos contenidos de aleantes intersticiales que tienen mayor ductilidad, mayor tenacidad y mejor soldabilidad que los ferríticos convencionales. Estos materiales van desde el UNS S44400 (18 Cr- 2Mo) con resistencia al picado y a la corrosión generalizada comparable con el 316, hasta grados altamente aleados como el AL29-4-2* (UNS S44800). Este último compete con el titanio y con superaleaciones de base níquel en algunos ambientes agresivos [1]. Ferríticos de alta performance como el Sea-Cure** UNS S44660, el AL29-4C* (UNS S44735) y el Monit*** (UNS S44635), han sido muy usados en condensadores e intercambiadores de calor para agua de mar y para otras aplicaciones marinas [2].

El costo de estos aceros inoxidable ferríticos, incluso los altamente aleados -llamados superferríticos en el argot comercial- es relativamente modesto cuando se lo compara con el titanio, con las aleaciones de níquel e, incluso, con los aceros inoxidable austeníticos de alta aleación ya que los primeros, si bien necesitan bajar el contenido de intersticiales con su consiguiente costo, tienen un contenido igual o inferior al 4% tanto de níquel como de molibdeno. Es por esto que los aceros inoxidable

superferríticos están siendo muy usados en la construcción de equipos y cañerías para el manejo de agua de mar. La aleación AL29-4C muestra una alta resistencia a la corrosión en *crevice* en agua de mar, con performance comparable al Inconel (UNS N06625), superior a las aleaciones austeníticas con 6% de molibdeno como la UNS N08367, y muy superior al 316 [3], aunque se han comunicado fallas cuando la rendija se forma entre una pared de AL29-4C y una de acero inoxidable 316, fenómeno denominado "*dissimilar metal crevice*" [4, 5].

En el presente trabajo se pretende determinar la posibilidad de utilizar aceros inoxidable superferríticos en ambientes oxidantes donde el tenor de cloruros sea más bajo que en agua de mar, pero donde la temperatura es llevada hasta valores cercanos al punto de ebullición y donde el pH pueda ser tan bajo como 2. El ambiente es convertido oxidante con el agregado de dióxido de cloro con lo que el sistema resultante es similar al de los licores de blanqueo de pastas celulósicas utilizado en la industria del papel. Técnicas electroquímicas bien conocidas, asistidas con microscopía óptica, son utilizadas para determinar parámetros de la corrosión de los aceros inoxidable superferríticos AL29-4C, Sea-Cure y E-Brite* (UNS S44627), así como su resistencia al picado y a *crevice corrosion*.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales estudiados en el presente trabajo están listados en la Tabla 1. Los medios utilizados fueron dos: los parámetros del medio más agresivo fueron T = 73°C, pH = 2, [Cl⁻] = 461 ppm y [ClO₂] = 107 ppm, y los del menos agresivo T = 68°C, pH = 3,3, [Cl⁻] = 96 ppm y [ClO₂] = 68 ppm. Estos valores fueron seleccionados en función de etapas bien determinadas de los procesos de blanqueo de pastas en la industria celulósica donde los aceros estudiados podrían ser utilizados. Para determinar los parámetros más relevantes de cada material desde el punto de vista de la corrosión se llevaron a cabo experiencias de polarización potenciodinámicas siguiendo la Norma ASTM G5-87. Para evaluar la propensión al picado

* Marca Registrada de Allegheny Ludlum

** Marca Registrada de Trent Tube División of Colt Ind.

*** Marca Registrada de NyBy Uddeholm (Suecia)

Tabla 1: Composición de Aceros Inoxidable Superferríticos

Aleación	N° UNS	C	N	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti
Al 29-4C	S44735	0.02	0.02	29.00	-	4.00	0.2	0.4
Sea-Cure-1	S44660	0.02	0.025	26.00	2.5	3.00	-	0.5
E-Brite, 26-1	S44627	<0.01	0.015	26.00	-	1.00	-	-

se realizaron dos tipos de ensayos, a saber: medidas del potencial de circuito abierto en función del tiempo y polarizaciones potenciodinámicas siguiendo la Norma ASTM G61-86. Cuando se creyó relevante, se realizaron experiencias sin el agregado de ClO₂.

trabajo, siguiendo la Norma ASTM G5-87. Puede observarse que el AL29-4C y el Sea-Cure se pasivan espontáneamente mientras que el E-Brite tiene una mayor corriente crítica de pasivación que no permite una pasivación espontánea.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Curvas de polarización en ácido sulfúrico

En la Fig. 1 se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas en SO₄H₂ 1N para los tres aceros inoxidables ferríticos estudiados en el presente

Como era de esperar, a medida que aumenta el contenido de aleantes la corriente pasiva disminuye y el potencial de corrosión se hace más noble. Los valores de estos parámetros se comparan satisfactoriamente con los obtenidos para las aleaciones austeníticas 254SMo y 904L, ambas de uso intensivo en la práctica industrial (ver Tabla 2): se puede observar que el AL29-4C parece aún su-

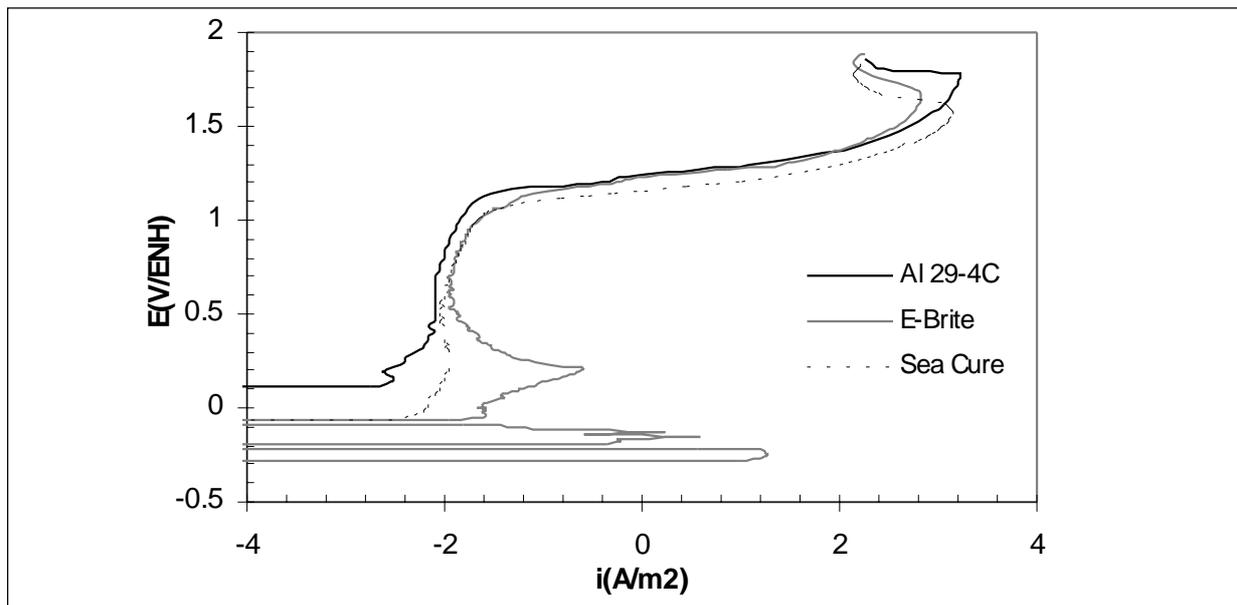


FIGURA 1: Curvas de polarización en SO₄H₂ 1N

Tabla 2: Parámetros obtenidos en SO₄H₂ 1N - T=25°C

	AL29-4C	Sea-Cure	E-Brite	254 SMO	904 L
E _{corr} /ENH [mV]	96	-73	-295 (-78)	7	32
i _{corr.} [(mils/año)]	0.233	0.288	≤ 929.83 (1.032)	10.17	8.67
E _p	no se visualiza	no se visualiza	-66 (+357)	237	167
ΔE _{pas.} /ENH [mV]	*ΔE _{pas.} = 968-96 = 872	*ΔE _{pas.} = 1000-(-73) = 1073	*ΔE _{pas.} = 974 -357 = 617	*ΔE _{pas.} = 1097- 37 = 860	*ΔE _{pas.} = 1017- 67 = 850
i _{crit.} [A/m ²]	-	-	22.05	0.058	0.021
i _{pas.} [A/m ²]	7.9983 x 10 ⁻³	1 x 10 ⁻²	prim.= 0.0218, secund.= 0.014	1.06 x 10 ⁻²	5.012 x 10 ⁻³

* rango por encima del E_{corr}.

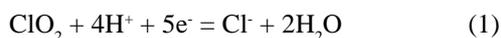
perar los valores de estos costosos aceros inoxidables austeníticos.

Los efectos transpasivos se visualizan recién a potenciales tan altos como +1.2 V mostrando estos materiales un amplio rango de potenciales pasivos. El potencial de pasivación secundaria está por encima de +1.6 V y la reacción de evolución de oxígeno tiene, entonces, un alto sobrepotencial sobre estos materiales pasivados.

Curvas potencial de circuito abierto *versus* tiempo

La Fig. 2 muestra la evolución del potencial de circuito abierto en función del tiempo para los tres materiales probados en las condiciones de mayor agresividad. El AL29-4C y el Sea-Cure se mantienen en la zona pasiva, pero muy cerca de la transpasividad, mostrando la potencia oxidante del ClO_2 .

En efecto, para la reacción



le corresponde un potencial eléctrico dado por la ecuación

$$E = 1,511 - 0,0473 \text{ pH} + 0,0118 \log P_{\text{ClO}_2}/[\text{Cl}^-] \quad [6]$$

que, para las condiciones de operación del presente trabajo, sería del orden de +1,4 V, lo suficientemente alto como para llevar el potencial de circuito abierto de estos aceros inoxidables ferríticos a valores de alrededor de +1,0 V. De todos modos estos potenciales se mantienen constantes en el tiempo y no hay ningún signo de ataque localizado, por lo que se puede deducir que tanto el AL29-4C como el Sea-Cure son materiales resistentes al picado en las condiciones más agresivas seleccionadas en

el presente trabajo, comparándose satisfactoriamente con la aleación 254SMo y superando al 904L [7].

El E-Brite se estabiliza, al igual que los otros ferríticos probados, en un potencial de aproximadamente +1,0 V, pero tarda cerca de dos horas en alcanzarlo mostrando, o bien las dificultades del medio en superar la significativa corriente crítica de pasivación de este material, o bien la presencia de un proceso de ataque localizado que es superado con el tiempo. Observaciones microscópicas del electrodo después de la experiencia muestran *pits* muy profundos, algunos de ellos totalmente cubiertos con productos de la corrosión. Si bien la estabilidad final del potencial de circuito abierto indicaría que estos *pits* se habrían repasivado, el E-Brite se halla en una situación límite en las condiciones más agresivas del presente trabajo, por lo que se lo probó bajo las condiciones menos agresivas y el resultado se muestra en la Fig. 3.

Bajo estas condiciones (Fig. 3) el material se estabiliza a un potencial de alrededor de +1,0 V, semejante al logrado por los otros materiales y sin indicios de ningún tipo de ataque localizado.

De lo que antecede se podría deducir que el E-Brite resiste el picado en las condiciones menos agresivas del presente trabajo mientras que el AL29-4C y el Sea-Cure no muestran signos de ese ataque localizado ni en las condiciones más severas. Para confirmar estos resultados se realizaron nuevas experiencias siguiendo la Norma ASTM G61-86, que permite comparar la susceptibilidad de los materiales a formas de ataque localizado como *crevice corrosion* y picado.

Experiencias de polarización potenciodinámicas cíclicas

En general, la Norma G-61 permite determinar la presencia de un proceso de picado a través de la determina-

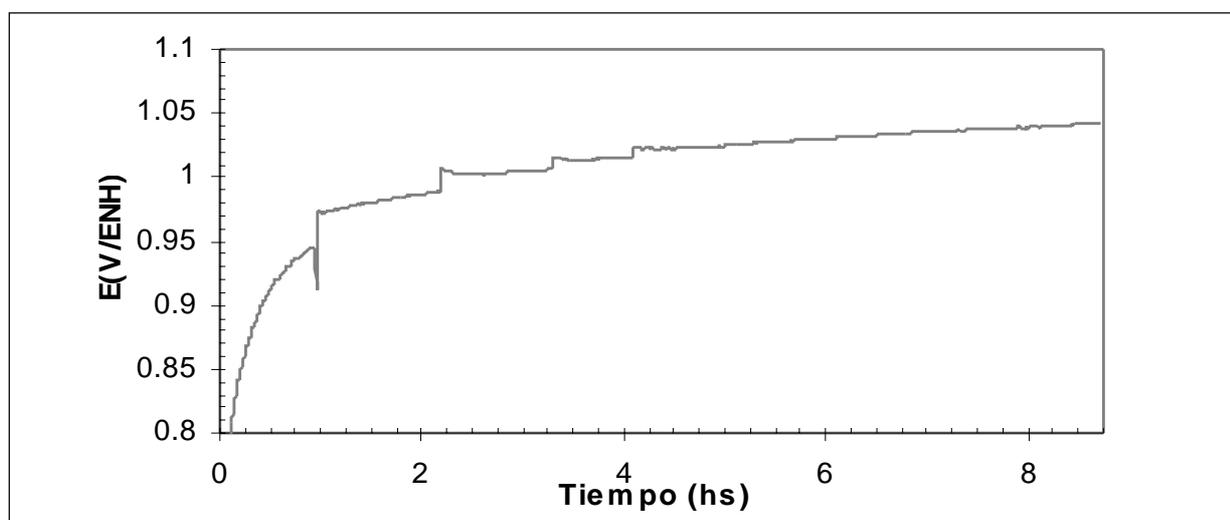


FIGURA 2: E. vs. t en las condiciones más agresivas

ción del brusco incremento de la corriente anódica que ese proceso produce. Alcanzado un límite de corriente -unos 50 A/m²- se invierte el sentido de la polarización potencio-dinámica hasta que la línea de corriente corte la curva de ida formando un ciclo llamado “ciclo de histéresis”. Los procesos de picado, una vez iniciados, pueden propagarse a potenciales menos nobles que los de iniciación, y el potencial de cierre del ciclo de histéresis suele ser considerado el menor potencial al cual el picado puede aún propagarse.

En la Fig. 4 se presentan las curvas de polarización obtenidas con AL29-4C, en ambos medios utilizados, cuando se sigue la Norma G-61. Los bruscos incrementos de la densidad de corriente de corrosión se producen a potenciales donde los efectos transpasivos son termodinamicamente posibles. En efecto, para la reacción



el potencial eléctrico viene dado por la expresión:

$$E = 1,259 - 0,0788 \text{ pH} + 0,0197 \log [\text{HCrO}_4^-] \quad [8]$$

que, para las condiciones de este trabajo, indica que los efectos transpasivos pueden comenzar a potenciales ligeramente superiores a +1,0 V. Parece, entonces, innecesario recurrir a ataques localizados para explicar el incremento marcado de la corriente de corrosión. Sin embargo, la inversión del sentido de la polarización a potenciales lo suficientemente altos como para alcanzar la densidad de corriente aconsejada por la Norma de aplicación, entregan pequeños ciclos de histéresis que, de todos modos, se cierran a potenciales muy nobles (1,2 – 1,3 V). Observaciones microscópicas de los electrodos de trabajo que fueron probados en las condiciones más agresivas mostraron signos de picado, no así en las condiciones menos agresivas del presente trabajo. Estas ex-

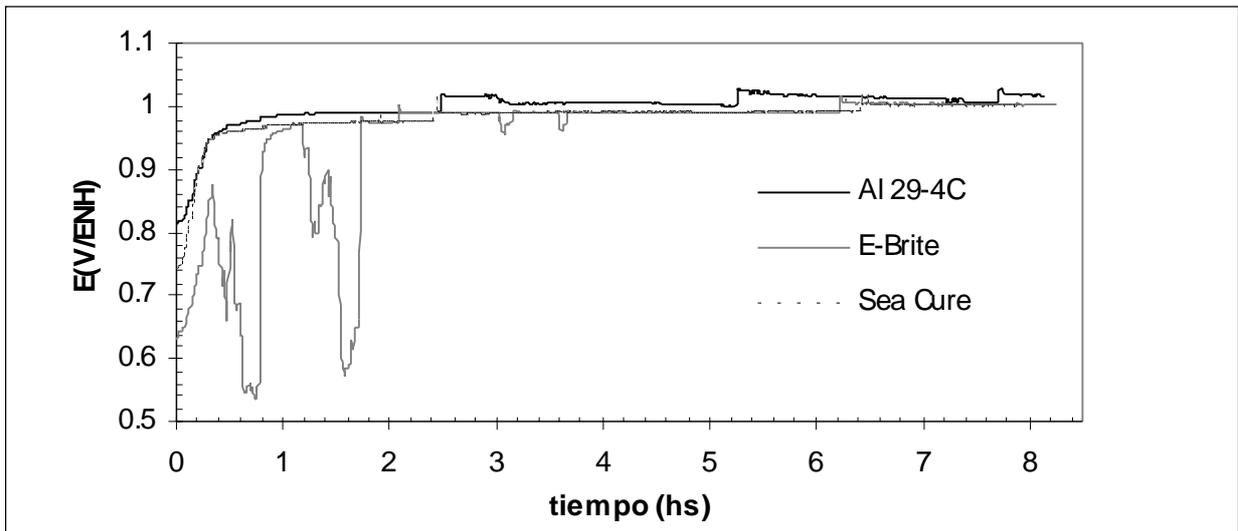


FIGURA 3: E vs. t de E-Brite en las condiciones menos agresivas

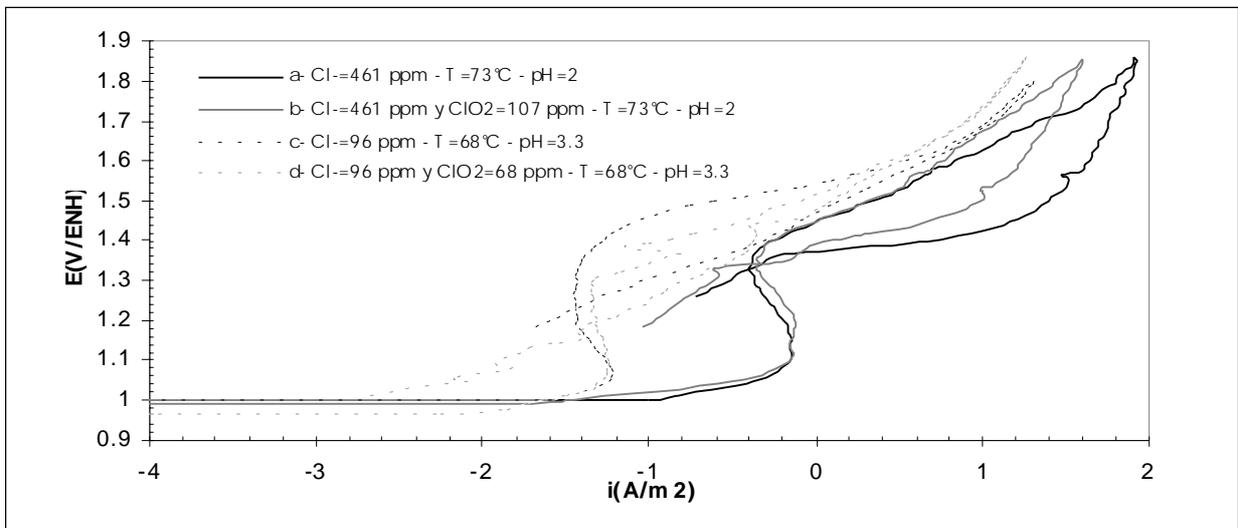


FIGURA 4: Curvas de polarización obtenidas con AL29-4C

perencias bajo la Norma G61 indicarían, entonces, que el potencial de propagación del picado para el AL29-4C está por encima de +1,2 V, y que para destruir significativamente la película pasiva hay que llevar el sistema a potenciales difícilmente alcanzables con el agente oxidante que se utiliza en este estudio.

Otras observaciones de las curvas de polarización mostradas en la Fig. 4 serían que las corrientes pasivas se incrementan en un orden de magnitud al pasar de las condiciones menos agresivas a las de mayor agresividad, y que el agregado de ClO_2 al electrolito de trabajo polariza la reacción química (2). El incremento de la corriente pasiva era esperado ya que tanto la disminución del pH como los aumentos de la temperatura y de la concentración de Cl producen ese efecto. La mayor polarización indica que, a las concentraciones utilizadas en el presente trabajo, la acción oxidante del ClO_2 es mayor que su corrosividad, favoreciendo la pasivación de esta aleación inoxidable.

En la Fig. 5 se presentan las curvas de polarización obtenidas con Sea-Cure en ambos medios utilizados. El comportamiento del material es semejante al encontrado con AL29-4C en el sentido que el incremento marcado de la densidad de corriente de corrosión se produce a potenciales donde los fenómenos transpasivos son termodinámicamente posibles a pesar de lo cual un pequeño ciclo de histéresis está casi siempre presente. Observaciones de microscopía óptica mostraron *pits* tanto en los electrodos de trabajo usados en las condiciones más agresivas como también, y a diferencia de lo encontrado en AL29-4C, sobre aquellos utilizados en las condiciones de menor agresividad. El ciclo se cierra a potenciales ligeramente inferiores a los determinados para el AL29-4C, esto es, +1,1 V para el Sea-Cure contra +1,2 V para el AL29-4C. Esta pequeña diferencia de potenciales de propagación del picado es, casi seguro, el resultado del menor contenido de cromo y molibdeno del Sea-Cure. De todos modos, +1,1 V sigue siendo un potencial lo

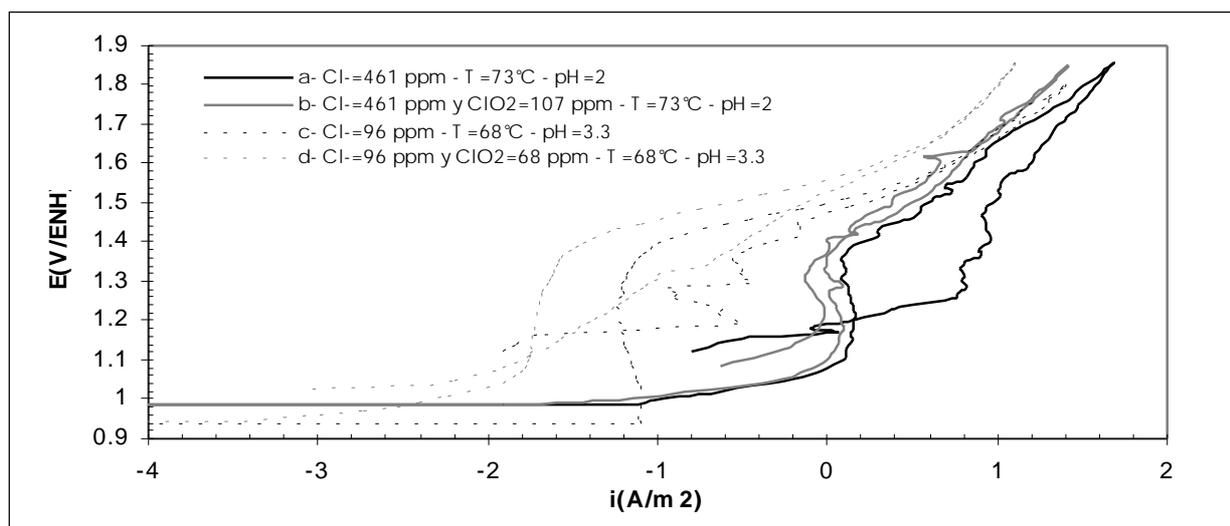


FIGURA 5: Curvas de polarización obtenidas con Sea-Cure

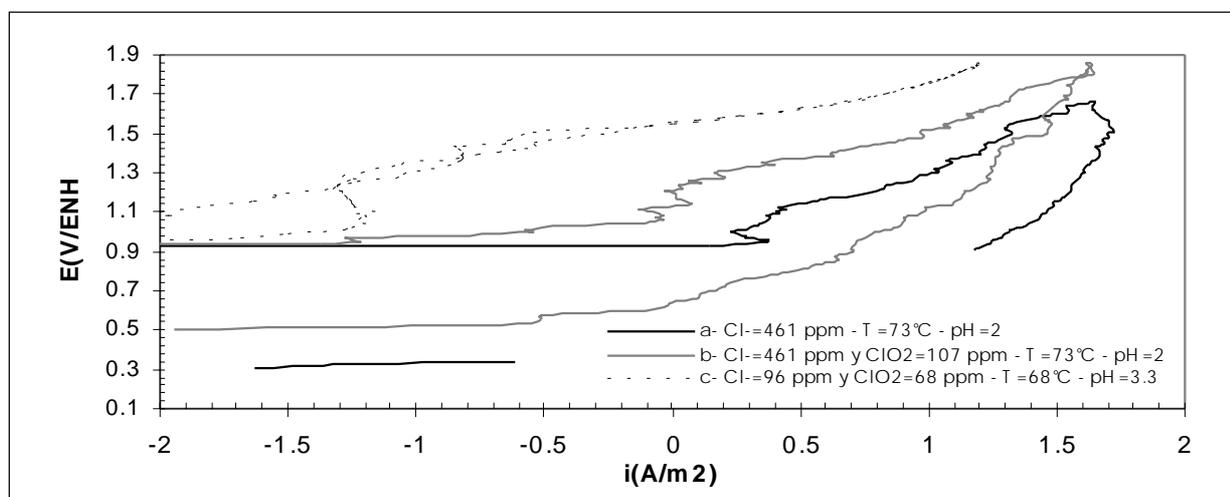


FIGURA 6: Curvas de polarización obtenidas con E-Brite

suficientemente noble como para que pueda ser alcanzado espontáneamente por el sistema bajo estudio. Se podría entonces concluir que el Sea-Cure es un material inmune al picado en las condiciones del presente trabajo.

En la Fig. 6 se muestran los resultados obtenidos siguiendo la Norma G61 con el acero inoxidable superferrítico E-Brite en las dos condiciones de operación seleccionadas para este trabajo. El comportamiento de este acero, en las condiciones de mayor agresividad, difiere sustancialmente del de los otros dos aceros probados aquí. En efecto, las curvas de polarización, tanto en presencia como en ausencia de ClO_2 , presentan un amplio *loop* de histéresis que cierra a potenciales mucho más bajos que los determinados para los otros materiales en las mismas condiciones de operación. Según la Norma G61, los potenciales límites para la propagación del picado en E-Brite serían +0,52 V en presencia de ClO_2 y +0,33 V en ausencia del oxidante de acuerdo con lo observado en la Fig. 6. Ambos potenciales son alcanzados espontáneamente por este acero inoxidable en presencia de una $[\text{ClO}_2] = 107 \text{ ppm}$, por lo que el proceso de picado puede ser esperado en estas condiciones de operación.

El comportamiento observado para el E-Brite en la Fig. 6 está en concordancia con la interpretación hecha anteriormente para este material en las experiencias de circuito abierto en función del tiempo (ver Fig. 2). Más aún, es notable la concordancia entre los potenciales más bajos -obtenidos en las dos primeras horas de la experiencia y atribuidos a picado- en la Fig. 2 con el potencial de cierre determinado en las experiencias potenciodinámicas: estos son, casi con seguridad, los potenciales de picado del acero inoxidable superferrítico E-Brite en las condiciones de operación más agresivas. Estos resultados electroquímicos fueron confirmados por microscopía óptica y pocos *pits*, pero de tamaños importantes han sido detectados.

En las condiciones de operación menos agresivas y en presencia de ClO_2 el comportamiento del E-Brite se

asemeja al de los otros aceros probados, como puede verse en la Fig. 6 y como era de esperar de las experiencias correspondientes de potencial de circuito abierto en función del tiempo (ver Fig. 3). Observaciones microscópicas del electrodo de trabajo después de la experiencia de la Norma G61 no mostraron ningún signo de picado.

CONCLUSIONES

Los aceros inoxidables ferríticos AL29-4C y Sea-Cure resisten el picado en las condiciones más agresivas utilizadas en el presente trabajo, donde su comportamiento es comparable al acero inoxidable austenítico 254SMo y superior al 904L.

El acero inoxidable ferrítico E-Brite, a pesar de su bajo contenido de aleantes, resiste la corrosión por picado en un medio que, en la práctica industrial, obligó a reemplazar al acero inoxidable austenítico 317L por el más costoso 904L. ●

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Redmond, J. D.; Miska, K. H. *Chemical Engineering*, pág. 79. 1982.
2. Yazawa *et al.* *Corrosion Engineering*, 44, 767. 1995.
3. Streicher, M. A. *Mat. Performance*, 22, 37. 1983.
4. Mander, J. R. *Mat. Performance*, 33, 51. 1994.
5. Salamat, G.; Juhl, G. A.; Kelly, R. G. *Corrosion*, 51, 826. 1995.
6. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria*, p. 594, NACE, Cebelcor. 1974.
7. Stampella, R. S.; Albani, O. A.; Ruiz, E. R. *Corros. Sci.*, 35, 289. 1993.
8. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria*, p. 260, NACE, Cebelcor. 1974.

E

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE ENVASES DE HOJALATA RECUBIERTA EMPLEANDO ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Albani O. A. / Ternouski C. E. / Ruiz, E. R. / Stampella R. S.

Laboratorio de Corrosión, FCEQyN. UNaM. Félix de Azara 1552. Posadas. Misiones. Argentina.

STUDY OF LACQUERED TINPLATE CANS DEGRADATION APPLYING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

The aim of the present research work is to study the first stages of the deterioration of lacquered tinplate containers, used in the local market, exposed to solutions that simulate the filler liquid of canned regional products.

The samples were analyzed using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), optical microscopy and porosity tests. Evaluations were performed on commercial tinplate cans protected by int epoxy-phenolic varnish, exposed to solutions of 3 % NaCl in citric acid, pH=3 and pH=5.

The electrochemical response of the system, obtained at different times, was analyzed using models that suitably describe the physico-chemical processes for the system under study. The information is compared with that obtained by optical microscopy, complemented with porosity tests, in order to evaluate the deterioration of the package. The results obtained show that while varnish type 2 has good performance, varnish type 1 is not suitable to be used with the tried solutions. Its deterioration is detected first by the changes in the EIS answer and later confirmed by microscopy and continuity tests.

KEY WORDS: tinplate cans, corrosion, electrochemical impedance.

El objetivo del presente trabajo es estudiar las primeras etapas del deterioro de envases de hojalata recubiertos, utilizados en el mercado local, expuestos a soluciones que simulan el medio líquido de relleno de latas de productos regionales.

Las muestras se analizan empleando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), microscopía óptica y ensayos de porosidad.

Se estudia el comportamiento en función del tiempo, de envases de hojalata protegidos por cubrimientos internos de barnices fenólicos, expuestos a soluciones de NaCl al 3% con pH = 3 y pH = 5, ajustadas con ácido cítrico.

La respuesta electroquímica del sistema, obtenida a distintos tiempos de ensayo, es analizada utilizando modelos que describan adecuadamente los procesos físico-químicos esperados para el sistema bajo estudio.

ABSTRACT

RESUMEN

La información es comparada con el seguimiento realizado visualmente y por microscopía óptica del cubrimiento, complementados con ensayos de porosidad, a fin de evaluar el deterioro del envase. Los resultados obtenidos muestran que mientras el barniz tipo 2 tiene buen desempeño, el barniz tipo 1 no es adecuado para ser utilizado con las soluciones ensayadas. Su deterioro es detectado primero por los cambios en la respuesta en EIE y luego confirmado por los ensayos de revelado y microscopía.

PALABRAS CLAVES: envases hojalata, corrosión, impedancia electroquímica.

INTRODUCCIÓN

El deterioro de un envase metálico de hojalata revestida, del tipo de los utilizados para contener alimentos, implica por una parte el transporte de agua, iones y especies redox en general, a través de la película protectora, y la ocurrencia de reacciones de oxidación y reducción en la interfase metal-polímero. Este deterioro del envase metálico recubierto da lugar a la contaminación del producto envasado, provocando su inutilización.

Las técnicas electroquímicas y en especial la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) [1,2] y la espectroscopía de impedancia electroquímica localizada (EIEL) [3, 4] han sido usadas para estudiar la degradación y predecir la vida útil de cubrimientos orgánicos utilizados para proteger elementos de acero [5, 7], circuitos electrónicos [8], y últimamente se están aplicando a la evaluación temprana del deterioro de envases barnizados de aluminio [9, 10] y de hojalata [4, 11] en la industria alimenticia. La gran sensibilidad de la técnica, su carácter no destructivo y la posibilidad de aplicarla *in situ*, permiten seguir el comportamiento del cubrimiento a través del tiempo, convirtiendo a la espectroscopía de impedancia en un método atractivo para estudiar la delaminación de recubrimientos internos en envases metálicos de alimentos.

En los trabajos reportados en la literatura, inicialmente el cubrimiento se comporta como un material dieléctrico y muestra un comportamiento puramente capacitivo. Con el tiempo, los parámetros de la respuesta electroquímica de la película comienzan a cambiar; por ejemplo, la resistencia asociada a la película de polímero comienza a disminuir y se producen cambios en la capacitancia de la película. La modificación/aparición de otros parámetros de la respuesta del sistema, permitirían al mismo tiempo el estudio de reacciones de corrosión en la interfase sustrato-cubrimiento.

En el presente trabajo se aplicará la técnica de EIE, complementada con ensayos de porosidad y observaciones de microscopía óptica, al estudio del comportamiento

de envases metálicos recubiertos utilizados para productos alimenticios regionales.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras estudiadas fueron envases comerciales de hojalata de 1 lt y 5 lt de capacidad, disponibles en el mercado local. Se trabajó básicamente con dos tipos de envases.

-Tipo 1: envases de hojalata de 0,21 mm de espesor, 1 y 5 lt de capacidad, recubiertos interiormente con una capa de estaño de 2,8 g/m², y un Barniz Epoxi Fenólico Dorado (código comercial B-EF-2103).

-Tipo 2: envases de hojalata de 0,20-0,21 mm de espesor, 1 lt de capacidad, recubiertos interiormente con una capa de estaño de 2,8 g/m², y una Resina Epoxídica Blanca (código comercial B-EF-AL-2103).

Los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica se realizaron empleando el EIE 300 de "Gamry Instruments", en combinación con el potencióstato-galvanostato PC4/FAS 1 y con la celda para pinturas de la misma marca. Las muestras empleadas en EIE fueron cortadas de los envases en forma de un círculo de 14,6 cm² de área.

Las soluciones electrolíticas empleadas fueron: a) Solución acuosa al 3,5 % de NaCl, pH = 3. b) Solución acuosa al 3,5 % de NaCl, pH = 5. En todos los casos el pH de las soluciones se ajustó utilizando ácido cítrico.

Estas soluciones fueron empleadas porque simulan, desde el punto de vista de su agresividad hacia los materiales, el medio líquido más frecuentemente empleado en el envasado comercial de productos como el palmito.

Las medidas de impedancia se realizaron dejando el potencial a circuito abierto hasta que alcanzara un valor relativamente estable y realizando el barrido de impedancias a ese potencial. El intervalo de frecuencias fue desde 0,02 Hz hasta 100.000 Hz. La amplitud de la perturbación AC fue de 20 mV en la mayoría de las experiencias, aunque en algunas de las medidas a tiempos largos de exposición se utilizó 5 mV.

Las observaciones microscópicas se realizaron utilizando una lupa estéreo de hasta 100x y un microscopio metalográfico. Los ensayos de Porosidad-Continuidad de la película de barniz se realizaron según técnica analítica T76 del CITEF [12].

Todas las experiencias fueron llevadas a cabo a 25°C y en contacto con el aire ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ensayos de envases tipo 1 en solución de NaCl pH 3

En esta serie de ensayos se estudió el comportamiento en función del tiempo de inmersión de envases de hojalata con barniz tipo 1, después de la inmersión en una solución acuosa de cloruro de sodio al 3%, a la cual se le ajustó el pH a un valor de pH = 3, utilizando ácido cítrico.

Los cambios en la respuesta de EIE, en función al tiempo de exposición a la solución salina, pueden observarse en los diagramas comparativos siguientes. Las Figuras 1 y 2 muestran las curvas comparativas del módulo y de la fase vs el logaritmo de la frecuencia.

Puede apreciarse cómo el módulo disminuye constantemente a medida que aumenta el tiempo de inmersión, y cómo este cambio es mayor en las primeras horas de exposición.

En la respuesta correspondiente a los primeros minutos de exposición (curva correspondiente a $t=0$), el diagrama de fase comienza en altas frecuencias con un valor que se mantiene cercano a los 70° por dos décadas de frecuencia, y luego comienza a disminuir, mientras que el módulo mantiene pendiente cercana a (-1) hasta frecuencias cercanas a uno. En general, las impedancias medidas son altas, alcanzando valores de 10^6 W en la zona de

menores frecuencias. En el diagrama de Nyquist (no mostrado), se observa una respuesta capacitiva con un semicírculo muy aplanado que en principio no permite distinguir más de una constante de tiempo.

Después de 16 horas de inmersión, en el diagrama de Nyquist, y con más claridad en el de fase, puede apreciarse la separación de dos procesos con constantes de tiempo cercanas pero diferentes. Esto se repite en las curvas correspondientes a tiempos más largos indicando que se comienzan a detectar otros procesos, debidos seguramente a reacciones de la película de aleación subyacente.

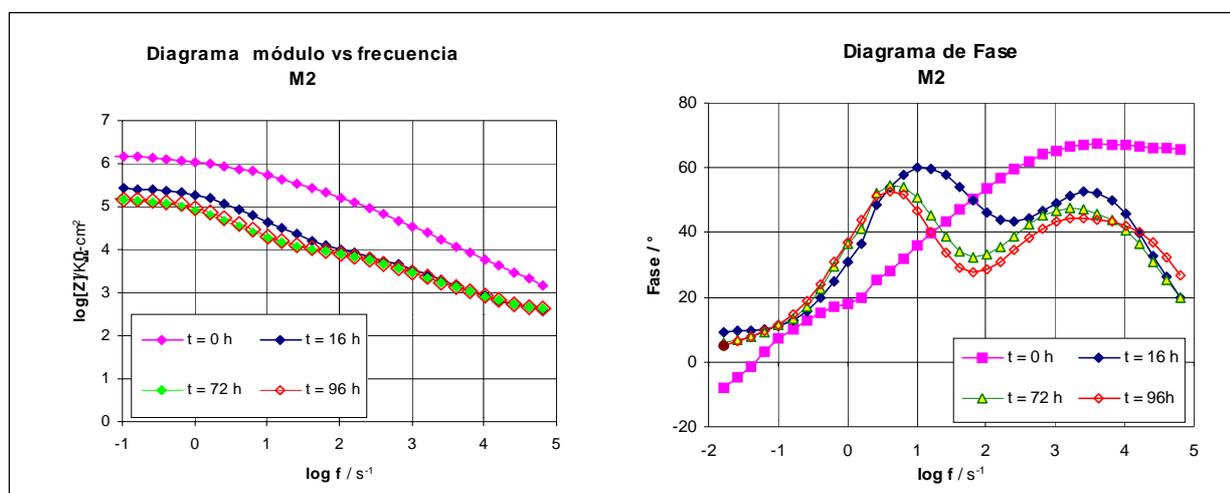
En los diagramas de Nyquist comparativos (no mostrados aquí) puede observarse que con el tiempo de exposición el diámetro del semicírculo disminuye marcadamente y, además, parece haber más de un semicírculo superpuesto.

La evolución de los valores calculados para la capacitancia y resistencia de la película polimérica (CPE_1 y R_1) se observa en la Figura 3.

Puede verse un progresivo aumento de casi dos órdenes de magnitud en la capacidad de la película, durante el tiempo de inmersión, en tanto que la resistencia disminuye rápidamente y se estabiliza en un valor de alrededor de 10^4 W-cm^2 .

Los potenciales de corrosión toman valores más negativos en las primeras horas de exposición y luego se mantienen relativamente estables en valores cercanos a -0,6 V (ECS).

Los potenciales de corrosión se estabilizan en valores intermedios a los correspondientes al E_0 de la reacción Sn^{2+}/Sn y el E_0 de la reacción Fe^{2+}/Fe , aunque con valores más cercanos al potencial de equilibrio de la reacción del hierro.



FIGURAS 1 Y 2. Diagramas comparativos módulo-frecuencia, y fase-frecuencia correspondientes a distintos tiempos de exposición, para un barniz tipo 1, en solución 3,5% de NaCl pH=3

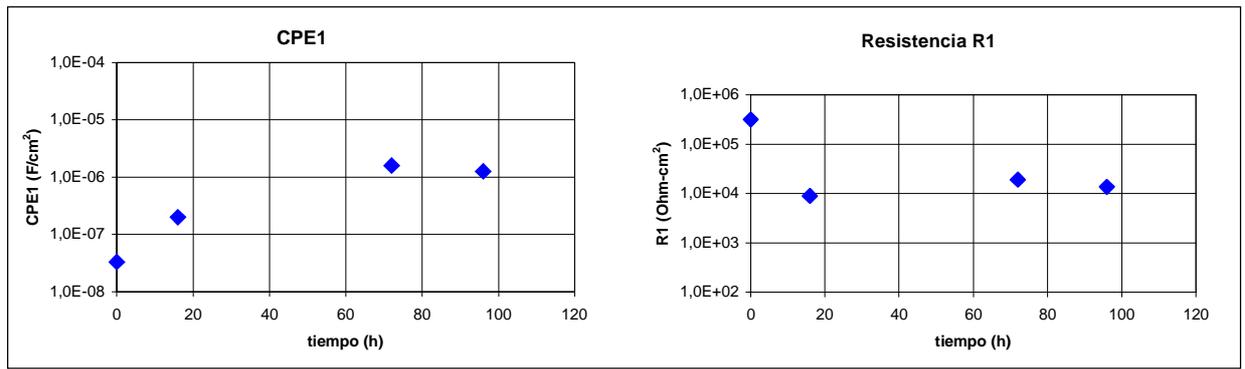


FIGURA 3: Valores calculados para la capacidad y la resistencia de la película

Ensayos de porosidad y observación microscópica

Los ensayos de porosidad realizados sobre la muestra previamente a su exposición al electrolito revelan un promedio de 6 poros/cm² (para 5 regiones de la muestra ensayadas), observados con lupa estéreo con 25X.

La observación microscópica sobre la muestra después de 96 horas de inmersión en la solución salina revela que no hay un aumento significativo en el número de poros que se detectan, pero estos se han transformado en zonas de ataque corrosivo localizado: aumenta mucho el diámetro de los “poros” y la profundidad de los mismos, pudiéndose observar el metal base cuando se retiran los productos de corrosión.

En diversas partes del electrodo se observa un ataque tipo *crevice*, con disolución del metal por debajo de la película de barniz.

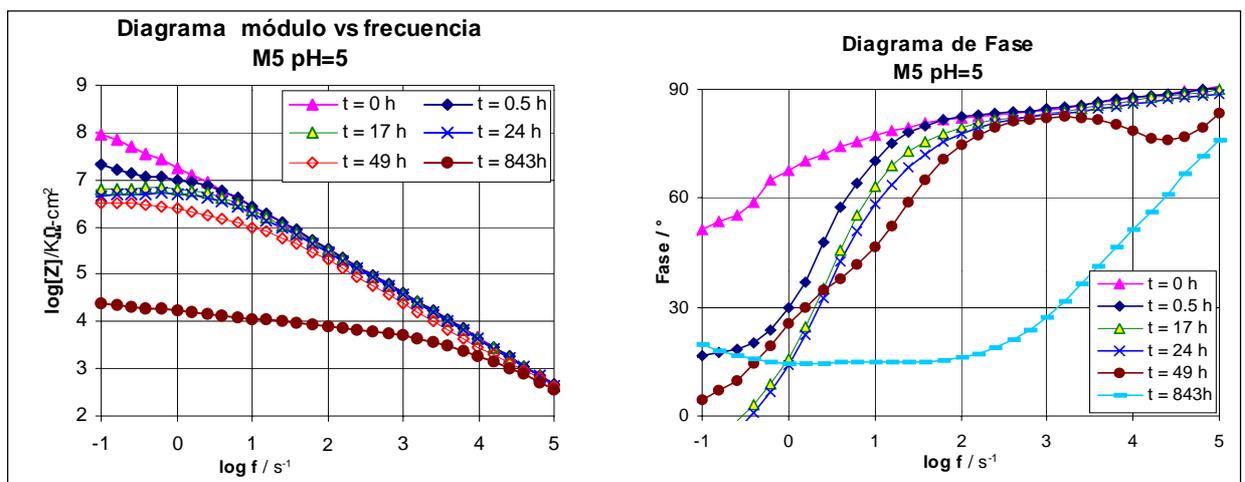
Ensayos de envases tipo 1 en solución de NaCl pH 5

En esta serie de ensayos se estudió el comportamiento en función del tiempo de inmersión de envases de hojalata tipo 1, después de la inmersión en una solución acuosa de cloruro de sodio al 3%, a la cual se le fijó el pH en un valor de pH = 5, utilizando ácido cítrico.

Las valores de módulo y fase en función de la frecuencia para diferentes tiempos de inmersión son mostrados en las Figuras 4 y 5.

En la curva correspondiente a las condiciones iniciales (t=0), puede observarse que el diagrama comienza en altas frecuencias con una respuesta típica de un buen barniz, es decir, una línea prácticamente vertical en el Nyquist en las frecuencias más altas, una fase que se mantiene cercana a los 90° de un capacitor ideal por más de dos décadas de frecuencia, con un módulo que mantiene pendiente cercana a (-1). En general las impedancias medidas son altas, alcanzando valores de Mega Ohms en la zona de menores frecuencias.

Como se observa en las figuras anteriores (correspondientes a pH=3), los valores de las impedancias involucradas disminuyen dramáticamente con el tiempo de exposición, lo que se manifiesta tanto en la disminución del diámetro del semicírculo que forma el Nyquist como en la caída del valor del módulo, que en las zona de bajas frecuencias a las 17 horas ya es un orden menor, y a las 800 horas disminuye cuatro órdenes en su magnitud respecto al valor inicial. Por otra parte, las curvas de fase para mayores tiempos de exposición muestran con mayor claridad la aparición de otros procesos.



FIGURAS 4 Y 5: Diagramas comparativos módulo-frecuencia, y fase frecuencia correspondientes a distintos tiempos de exposición en solución 3,5% de NaCl pH=5.

En la tabla siguiente se comparan los valores obtenidos para la zona de altas frecuencias (100Hz-100KHz), al inicio y luego de un largo tiempo de exposición.

Tabla 1: Valores calculados de capacidad y resistencia de la película

Tiempo/h	$R\Omega/\text{Ohm-cm}^2$	$Q1/\text{F-cm}^2$	n	$R1/\text{Ohm-cm}^2$
0	-	$8,7 \cdot 10^{-10}$	0,94	$1,23 \cdot 10^8$
410	-	$8 \cdot 10^{-10}$	0,94	$2,8 \cdot 10^6$

Ensayos de porosidad y observación microscópica

Los ensayos de porosidad y la observación microscópica de la muestra en condiciones iniciales dan resultados similares a los ya descritos para la muestra anterior a tiempo $t=0$.

La observación microscópica después de una exposición de 49 horas en la solución de NaCl al 3,5%, de pH = 5, ya presenta algunos puntos en los que se ve ataque corrosivo, pero sin la penetración que se observa en los poros de la película expuesta a pH=3.

A las 410 horas de exposición se ven muchas zonas donde la muestra sufre corrosión. El ataque, si bien no es profundo en el metal, parece haber hecho "saltar" la película de barniz. En algunos pocos puntos, sin embargo, los *pits* parecen profundos.

Ensayos de envases tipo 2 en solución de NaCl pH 3

En esta serie de ensayos se estudió el comportamiento de envases de hojalata tipo 2, expuestos a una solución acuosa de cloruro de sodio al 3,5%, de pH=3.

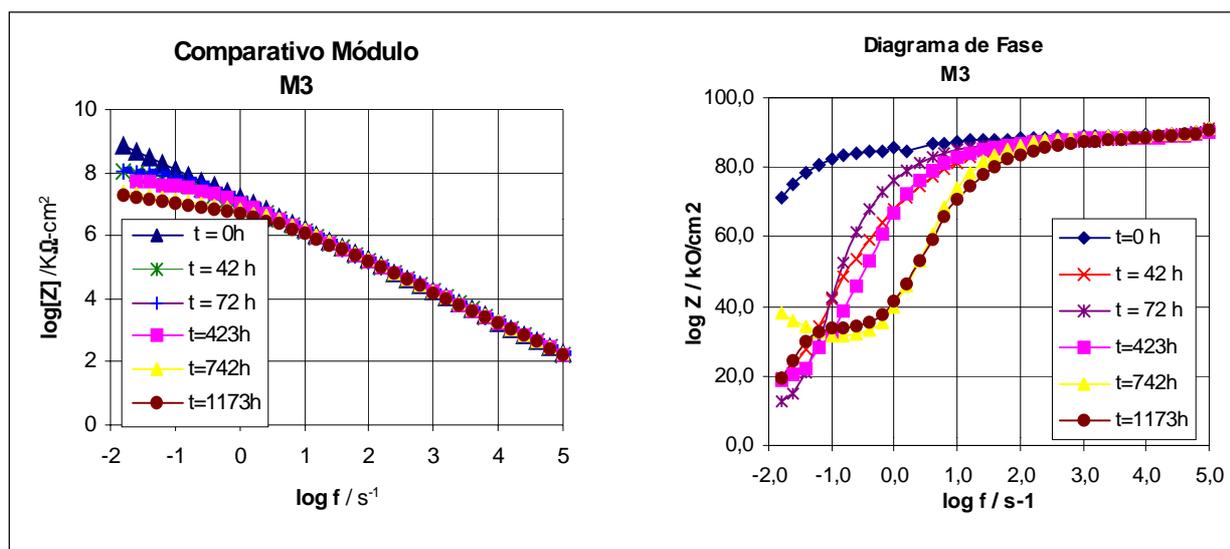
En la Figuras 6 y 7 se pueden observar las curvas correspondientes a los diagramas de fase y módulo vs frecuencia, para los distintos tiempos de exposición.

Se puede observar que en la zona de altas y medias frecuencias el módulo mantiene una pendiente constante, cercana a (-1), y la fase permanece con valores próximos a los 90° .

La respuesta obtenida para un envase recién expuesto a la solución ($t=0$) muestra un comportamiento predominantemente capacitivo, con un Nyquist casi vertical en toda la región de altas frecuencias y con valores muy altos de las impedancias. La fase se mantiene en valores muy cercanos a los 90° en todo el rango de frecuencias ensayado, en tanto que el módulo mantiene una pendiente constante.

La respuesta inicial de este recubrimiento (tipo 2) es cualitativamente mejor que las muestras antes ensayadas y no parecen detectarse reacciones del sustrato metálico. Del ajuste de los datos experimentales surge un valor inicial de capacitancia muy pequeño: $Q_1 = 6,9 \cdot 10^{-10} \text{ F-cm}^2$ y un valor inicial muy alto de resistencia: $R_c = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ Ohm-cm}^2$. Asimilando el valor del CPE calculado a altas frecuencias $Q1$ (con $n=1$) a la capacidad de la película de barniz, los valores obtenidos coinciden con los de un cubrimiento polimérico sin fallas, consistente también con los muy altos valores calculados para la resistencia de la película.

Por otro lado, a las 42 horas de exposición comienza a insinuarse una segunda constante de tiempo, y para ajustar los datos experimentales es necesario utilizar una función de transferencia que involucra dos constantes de tiempo; es decir, además de la antes considerada, una $t = Q_d R_t$, debida probablemente a la capacitancia de la do-



FIGURAS 6 Y 7: Diagramas comparativos modulo-frecuencia y fase-frecuencia correspondientes a distintos tiempos de exposición de la muestra tipo 2, en solución 3,5% de NaCl pH=3

ble capa y a la resistencia de transferencia. Los valores obtenidos a las 42 horas son: $Q_d = 2.10^{-10} \text{ F-cm}^{-2}$ y $R_t = 7,5.10^8 \text{ Ohm-cm}^2$. Es necesario acotar que como los procesos están muy cercanos los valores de las constantes son poco precisas.

A las 1.200 horas, en el diagrama de fase se observan dos constantes de tiempo bien definidas, y del ajuste numérico surgen los siguientes valores $Q_d = 9,3.10^{-9} \text{ F-cm}^{-2}$ y $R_t = 3.10^8 \text{ Ohm-cm}^2$. Estos valores relativamente constantes de la capacitancia atribuida a la doble capa eléctrica estarían indicando que no hay una delaminación importante del cubrimiento polimérico durante el tiempo de exposición. A la vez, tomando los valores de R_t y utilizando la ecuación de Stern-Geary y valores teóricos razonables de la constante ($B=42\text{mV}$), las corrientes de corrosión que se obtienen tienen valores despreciables.

La evolución de los valores experimentales con el tiempo de exposición indica que la capacitancia de la película C_c permanece constante a todos los tiempos de exposición, mientras que la resistencia disminuye casi tres órdenes de magnitud, aunque permanece con valores muy altos. En la Figura 8 se muestra la evolución de estos valores calculados.

Observación microscópica

En la observación inicial no se detectan poros, con la misma metodología que se empleó en las muestras anteriores.

En las observaciones realizadas a las 1.173 horas de exposición a la solución salina de pH 3, la muestra sigue sin presentar ataque corrosivo visible sobre la superficie de la misma.

Sin embargo, observando con microscopio óptico a 200X, parecen existir *pits* de muy pequeño diámetro, en los que el metal del fondo parece haber estado en contacto con el electrolito. De todas formas el ataque localizado, si está presente, es mucho menor que el ocurrido en las demás muestras analizadas, aún con menores tiempos de exposición.

CONCLUSIONES

• La técnica principal empleada (EIE) muestra ser muy sensible a las características de los barnices empleados en los envases de hojalata recubiertos, pudiendo detectarse en estos ensayos, no destructivos, las muestras que mejor comportamiento presentan en cuanto continuidad del revestimiento y estanqueidad (ausencia o menor cantidad de fallas o poros). Este mejor comportamiento es asociado a la respuesta más cercana a un dieléctrico puro (altos valores de impedancia y capacidades muy pequeñas), y ausencia de la respuesta correspondiente a la aleación subyacente. En este sentido, las muestras con barnices tipo 2 presentan mejor comportamiento inicial (curvas $t=0$ de las Figuras 6, 7 y ajustes numéricos).

• Los cambios que se producen en los cubrimientos, con el tiempo de exposición a los electrolitos empleados, también son reflejados con buena sensibilidad en la respuesta de espectroscopía de impedancia electroquímica como puede observarse en los diagramas comparativos.

• De los envases ensayados a $\text{pH} = 3$, solo la muestra correspondiente a un barniz tipo 2 (Figuras 6, 7) parece tener un comportamiento adecuado, mientras que el barniz tipo 1 (Figuras 1, 5) al poco tiempo de exposición presenta importantes cambios en la respuesta de impedancias, con aumento de la capacidad de la película, disminución de varios órdenes de magnitud en la resistencia asociada a la misma, y aparición de procesos adicionales atribuibles a las reacciones de corrosión de la aleación. Esto, posteriormente aparece en la observación microscópica (o en el revelado químico) como ataque corrosivo localizado en fallas o poros.

• Las muestras de barniz tipo 1 (Figuras 4, 5), ensayadas a $\text{pH} = 5$, no presentan un comportamiento satisfactorio para tiempos largos, pero el comportamiento inicial y a tiempos cortos es significativamente mejor que a $\text{pH}=3$. ●

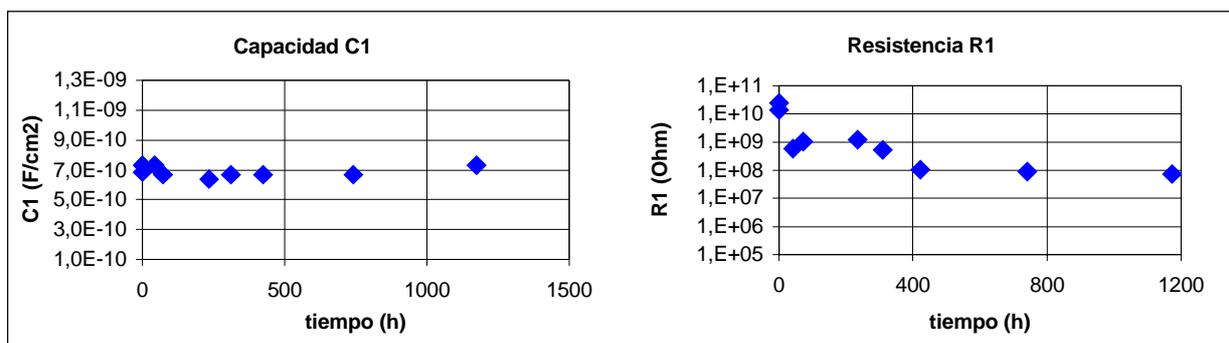
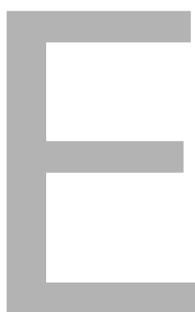


Figura 8. Valores calculados para la capacidad y la resistencia de la película

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Xiao**, H; **Mansfeld**, P. *Evaluation of coating degradation with Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise Analysis*. J. Electrochem. Soc., 141, 9, 2332-2337, 1994.
2. **Scully**, R. S. *Electrochemical impedance of organic-coated steel: correlation of impedance parameters with long-term coating deterioration*. J. Electrochem. Soc., 136, 4, 979-989, 1989.
3. **Wittmann**, M. W; **Leggat**, R. B.; **Taylor**, S. R. *The detection and mapping of defects in organic coatings using local electrochemical impedance methods*. J. Electrochem. Soc., 146, 11, 4071-4075, 1999.
4. **Lillard**, R. S; **Kruger**, J; **Tait**, W. S.; **Moran**, P. J. *Using local electrochemical impedance spectroscopy to examine coating failure*. Corrosion, 51, 251-258, 1995.
5. **Popov**, B. N.; **Mohammed**, A.; **Alwohaibi**, A.; **White**, R. E. *Using Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool for organic coating solute saturation monitoring*. J. Electrochem. Soc., 140, 4, 947-951, 1993.
6. **Mertens**, S. F; **Xhoffer**, C; De **Cooman**, B. C.; **Timmerman**, E. *Short-Term deterioration of polymer-coated 55% Al-Zn-Part I: behavior of thin polymer films*. Corrosion, 53, 5, 381-388, 1997.
7. **McCluney**, S. A; **Popova**, N. B; **Popov**, N. B.; **White**, R. E. *Comparing electrochemical Impedance Spectroscopy methods for estimating the degree of delamination of organic coatings on steel*. J. Electrochem. Soc., 139, 6, 1556-1560, 1992.
8. **Madani**, M. M; **Vedage**, H. L.; **Granata**, R. D. *Evaluation of polyamide coatings integrity by positron annihilation lifetime spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy*. J. Electrochem. Soc., 144, 9, 3293-3298, 1997.
9. **Grandle**, J. A.; **Taylor**, S. R. *Electrochemical impedance spectroscopy of coated Aluminum beverage containers. Part I: Determination of an optimal parameter for large sample evaluation*. Corrosion, 50, 10, 792-803, 1994.
10. **Grandle**, J. A.; **Taylor**, S. R. *Electrochemical impedance spectroscopy as a method to evaluate coated Aluminum beverage containers. Part 2: statistical analysis of performance*. Corrosion, 53, 5, 347-355, 1997.
11. **Popova**, S.; **Popov**, B. N.; **White**, R. E.; **Drazic**, D. *Determination of corrosion properties of lacquered timplate in citrate solutions by DC and AC electrochemical methods*. Corrosion Engineering, 46, 12, 1007-1013, 1990.
12. **-CITEF**. *Técnicas analíticas. Porosidad-Continuidad de la Película de Barniz*. T 76, pág.251, 1989.



ALGUNOS ASPECTOS FUNDAMENTALES DEL SISTEMA TITANIO-HIDRÓGENO

¹Elias, R. J. / ²Corso, H. L. / ^{2,3}Gervasoni, J. L.

¹Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Misiones, Misiones, Argentina

²Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, Comisión Nacional de Energía Atómica y Universidad Nacional de Cuyo; (8400) S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

e-mail: corso@cab.cnea.gov.ar

³Miembro del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

FUNDAMENTAL ASPECTS OF Ti-H SYSTEM

ABSTRACT

The interaction of hydrogen with titanium in order to characterise some important microscopic and macroscopic properties of this system are studied. It is technologically important because, among other applications, the Ti-H system is used as structural material in many applications due to the combination of two important mechanical properties, which are resistance to corrosion and hardness. Using a calculus program based on the Jellium model for the material, we obtained values of properties that are important in the determination of the macroscopic behaviour of the Ti-H system, such as the variation of the electronic density and of the induced density of states due to the presence of the hydrogen in the matrix of Ti. From an experimental point of view, we hydrided a titanium matrix in order to determine the effects of the process on the properties of the material structure. The general features of these theoretical and experimental methods are discussed and the corresponding results are compared with experimental data.

KEYWORDS: Ti-H system, Jellium model.

RESUMEN

En este trabajo se presentan algunos aspectos teóricos y experimentales de la interacción del Titanio con el Hidrógeno.

Desde el punto de vista teórico, usamos un método computacional basado en el formalismo de la funcional densidad y en el modelo de Jellium para el metal, para determinar dos propiedades importantes de dicho sistema, como son la densidad de carga de apantallamiento en el material y la variación de la densidad de estados inducidos por el hidrógeno. Asimismo, aplicamos la densidad de la carga de apantallamiento inducida al cálculo del volumen de disolución de hidrógeno en titanio, comparándolo con resultados experimentales confiables.

Desde el punto de vista experimental, se aplicó una técnica de hidruración catódica en muestras de titanio puro, a efectos de poder evaluar el avance de la hidruración con el tiempo. El contenido de hidrógeno en las distintas muestras fue medido mediante un sistema de deter-

minación basado en la fusión de las muestras en crisol de grafito bajo corriente de argón, y medición en una celda de conductividad térmica. Se presentan además las observaciones de los frentes de hidruro por microscopía electrónica de barrido.

PALABRAS CLAVES: hidrógeno en Ti, Jellium, simulación, hidruración.

INTRODUCCIÓN

El titanio y sus aleaciones son muy usados debido a que poseen especiales características, tales como resistencia a la corrosión y dureza, así como otras razonables propiedades mecánicas.

El único obstáculo que ha surgido para su uso, a través de los años, es el alto precio de producción. La razón de esto está determinada por la gran afinidad del titanio con el oxígeno en solución dentro del metal indicado por su estado natural en forma de óxido (TiO_2).

El comportamiento de H en metales ha sido objeto de muchos estudios experimentales, como ser calores de solución, propiedades de difusión, interacción con defectos. El hidrógeno, al ser un elemento químico muy activo, reacciona muy fuertemente con las sustancias metálicas, provocando cambios en la red cristalina tales como su expansión, perturbación de los electrones del metal, como así también cambios en las propiedades mecánicas del metal.

La alta movilidad del hidrógeno le permite responder a campos de tensión que provocan gradientes de potencial químico.

MODELO TEÓRICO

La determinación de las características de las interacciones metal-hidrógeno reporta aspectos muy interesantes tanto desde el punto de vista tecnológico como científico, habiéndose dedicado mucho esfuerzo a su estudio.

Para la determinación de algunas de las propiedades que caracterizan a estas interacciones entre un metal (en nuestro caso el titanio) y el hidrógeno, utilizaremos una modelación teórica computacional, basada en el formalismo de la funcional densidad y en el modelo del Jellium para el metal [1].

Dicho modelo consiste en reemplazar la estructura del metal por un gas uniforme de electrones, o nube de electrones ubicado sobre un fondo de carga positiva de igual densidad a la densidad media de carga, de tal forma de mantener la neutralidad del sistema.

Este gas electrónico está caracterizado por una densidad media de carga, definida a partir del volumen ocupado por cada electrón en el sólido:

$$n_0^{-1} = \frac{1}{n_0} = \frac{4}{3} \pi \cdot r_s^3 \quad (1)$$

donde n_0 es la densidad electrónica y r_s es el radio de la esfera ocupada por el electrón.

Para la caracterización del sistema utilizando el modelo del Jellium es necesario determinar el valor de r_s del metal, lo cual puede ser realizado de diferentes maneras. Nosotros utilizamos los valores previamente hallados en otro trabajo [2] a partir del módulo de volumen B (inversa de la compresibilidad) que surge de la compresión de la densidad electrónica en las posiciones intersticiales, y cuya contribución principal se debe a los electrones libres de la red. Para el titanio se tiene: $B=105$ Gpa (gigapascales) y $r_s=2.33$ ua (unidades atómicas).

Es de destacar que el modelo del Jellium considera una simetría esférica para todos los cálculos, lo que proporciona una gran simplicidad en los análisis; además debemos tener en cuenta que estos cálculos fueron realizados considerando una temperatura de 0°K y presión nula.

Una de las cantidades importantes a determinar al introducir una impureza dentro de la nube o gas de electrones, es la densidad de carga de apantallamiento Dn , inducida por dicha impureza, ya que es la determinante de muchas propiedades micro y macroscópicas, como ser: el volumen de disolución del hidrógeno en metales, calor de solución, energías de activación e interacción, propiedades de difusión y otras.

Otra de las cantidades importantes que se altera al introducir una impureza en el material es la densidad de estados inducidos por esta, ya que está relacionada con la estructura electrónica del sistema.

Ambas cantidades son las que calculamos en este trabajo.

RESULTADOS DE LA MODELACIÓN

Estudiamos el sistema Titanio-Hidrógeno usando el programa de cálculo basado en el modelo de Jellium ya descrito para el metal, y el formalismo de la funcional densidad para los potenciales intervinientes [3, 4].

La carga total integrada de apantallamiento está determinada por:

$$Q(R) = \int_0^R 4 \cdot \pi \cdot \Delta n(r) \cdot r^2 \cdot dr = 4 \cdot \pi \cdot \int_0^R \Delta n(r) \cdot r^2 \cdot dr \quad (2)$$

donde el término a integrar tiene una variación como la mostrada en el Gráfico 1.

En el Gráfico 2 se puede observar la carga total, donde el hidrógeno se encuentra en el origen de coordenadas, y en donde para distancias pequeñas la densidad deberá ser parecida a la del átomo libre. Se observa el gran efecto que tiene el apantallamiento para distancias muy cercanas a la impureza (hidrógeno).

Como mencionamos anteriormente, una de las cantidades importantes es el volumen de disolución V_H del hidrógeno en el titanio, ya que determina muchas de las variaciones de las propiedades de este metal, como ser la fragilización mecánica, entre otras. El valor de esta cantidad está dada por la siguiente ecuación [5]

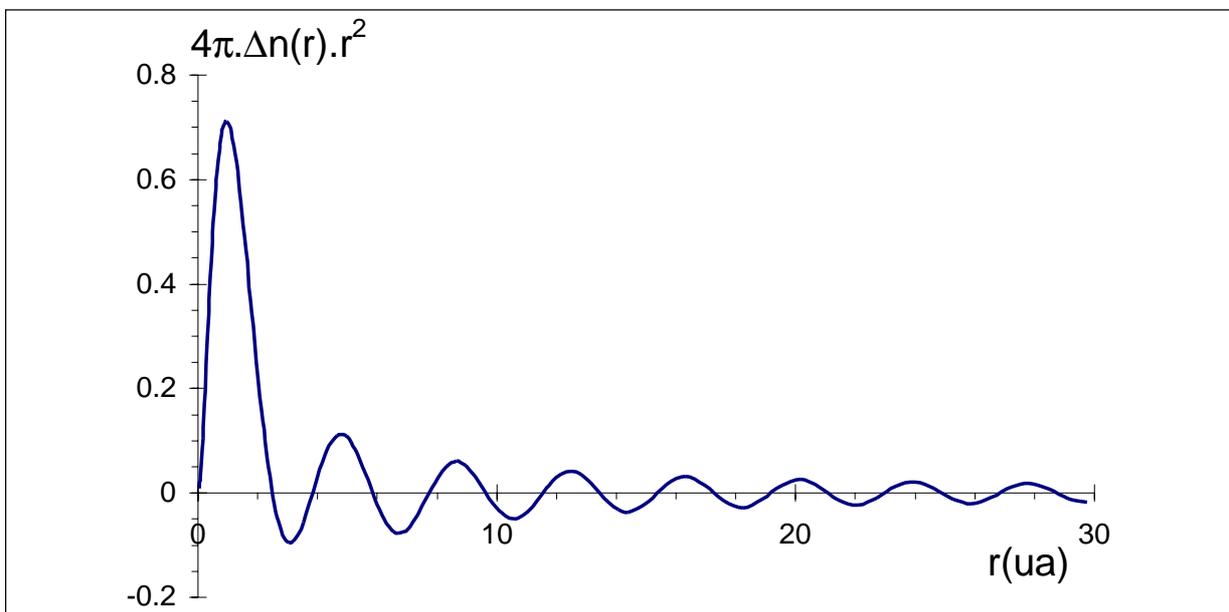


GRÁFICO 1: Variación del integrando de la ec. (2) en función de la distancia al hidrógeno

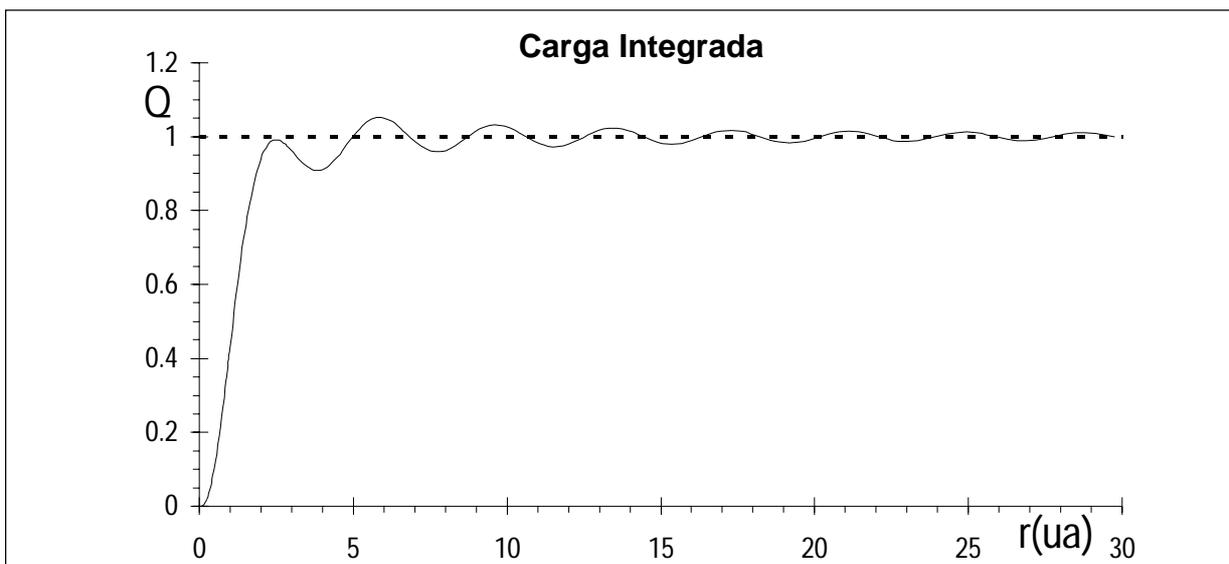


GRÁFICO 2: Carga total en función de la distancia radial a la impureza para el sist. Ti-H

$$V_H = S / 3 B \quad (3)$$

donde S está definido, teniendo en cuenta la simetría esférica, teniendo en cuenta (1):

$$S = 4 \cdot \pi \cdot \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot r_s^3} \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R [1 - Q(r)] \cdot r \cdot dr =$$

$$\frac{3}{r_s^3} \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R [1 - Q(r)] \cdot r \cdot dr$$

Finalmente el volumen de disolución queda:

$$v_H = \frac{1}{B \cdot r_s^3} \lim_{R \rightarrow \infty} \int_0^R [1 - Q(r)] \cdot r \cdot dr \quad (4)$$

A partir de esta ecuación, con los datos de Q (r) obtenidos por el método computacional referido (Gráfico 2) y considerando los valores del módulo de Bulk ($B = 105 \text{ GPa} = 3,57 \cdot 10^{-3} \text{ ua}$ y $r_s = 2,33 \text{ ua}$), se tiene:

$$v_H = 22,05 \text{ (u.a.)} = 3,26 \text{ \AA}^3 \quad (5)$$

Otra cantidad importante a determinar en dichos sistemas es la variación de la densidad de estados del material Dg , al introducir la impureza. Dicha cantidad, que es la variación del número de partículas disponibles con respecto al vector de onda, la obtenemos numéricamente con el programa de cálculo que da los corrimientos de fase $d(k)$. Este método hace uso del comportamiento

asintótico de la parte radial de la función de onda del sistema [6]

$$R_{kl}(r) = \text{sen} \left(kr - \frac{1}{2} l\pi + \delta_l(k) \right)$$

donde l es el autovalor del momento angular y k es el vector de onda, y de la condición asintótica del apantallamiento a grandes distancias denominada la regla suma de Friedel:

$$\frac{2}{\pi} \sum_1 (2l+1) \cdot \delta_l(\mu) = Z$$

siendo Z la carga de la impureza.

Con estas dos condiciones se determina la variación del número de partículas DN respecto a la variación del vector de onda Dk , que indica la variación de densidad de estados Dg . (Gráfico 3). En el caso general para los sistemas metal-hidrógeno, la variación de estados inducidos por la impureza hidrogenoide fue parametrizada en un trabajo previo [7].

PARTE EXPERIMENTAL

A partir del material base de titanio se pretende realizar una hidruración catódica, por medio de electrólisis, con el fin de observar y determinar las características resultantes de este proceso y su acción sobre las propiedades microscópicas del material. Para tal fin se controlan todos los parámetros del proceso, realizándose un

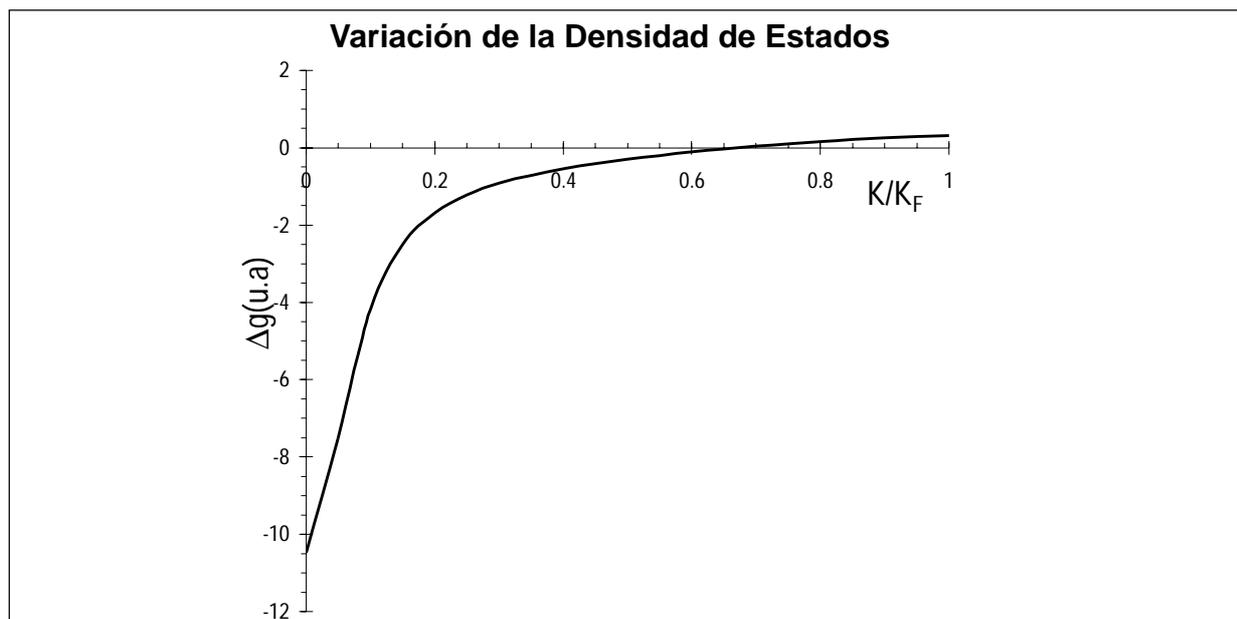


GRÁFICO 3: Variación de la densidad de estados en función del vector de onda k relativa a K_F (Energía de Fermi: 0.82 u.a.)

muestreo para determinar el avance de la hidruración, en el transcurso del proceso. La determinación de la acción resultante de la hidruración catódica la realizamos mediante el equipo de laboratorio, para la medición de contenido de hidrógeno en metales, LECO RH-404; además, se realiza la observación de la incorporación del hidrógeno mediante microscopio electrónico de barrido SEM (*Scanning Electron Microscope*).

Todo los datos obtenidos permiten concluir sobre el efecto producido por la interacción Titanio-Hidrógeno.

Como material base para la hidruración se utilizó titanio sin aleación ASTM SB-265 Grado 2 de acuerdo con lo especificado por esta norma[8]. El cual deberá cumplir con los requerimientos estipulados en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición ASTM SB-265 Grado 2

Elemento	Composición %	Composición ppm
Nitrógeno [Máximo]	0.03	300
Carbono [Máximo]	0.10	1000
Hidrógeno [Máximo]	0.015	150
Hierro [Máximo]	0.3	3000
Oxígeno [Máximo]	0.25	2500
Residuos [individual]	0.1	1000
Residuos [total]	0.4	4000
Titanio	Resto	Resto

El titanio sin alear se encuentra en su fase a (hcp) a la temperatura ambiente hasta los 1155°K donde pasa a su fase b (bcc) con un calor de transformación de 990 cal/mol, mientras que el calor de fusión es de 4450 cal/mol a 1933°K.

El material bruto se encuentra en forma de alambre de sección rectangular de 2 mm de lado. A partir del alambre de titanio se cortaron las probetas de 50 mm de longitud, y fueron pulidas con papel abrasivo de diferentes grados (120, 240, 320, 400 y 600), de tal forma de eliminar todas las imperfecciones superficiales, así como óxidos presentes. Para finalizar se realizó un decapado mediante una solución ácida (Agua 50% Vol, Acido Nítrico 45% Vol, Fluorhídrico 5% Vol) por un tiempo de aproximadamente 30 segundos para luego enjuagarlas con agua y posteriormente con alcohol.

La hidruración se realiza por medio de una celda electrolítica como la indicada en la Figura 1, en donde se

puede observar un electrodo positivo de níquel (ánodo) (1), una celda electrolítica (2), la muestra, el electrodo negativo (cátodo) (3) y un electrolito (4); además los electrodos están conectados a una fuente de corriente continua que regula la alimentación en un valor constante de 200mA; de esta forma nos aseguramos que la cantidad de H₂ por unidad de tiempo que se produce sobre la muestra sea constante, lográndose que una fracción del mismo difunda hacia el interior del metal.

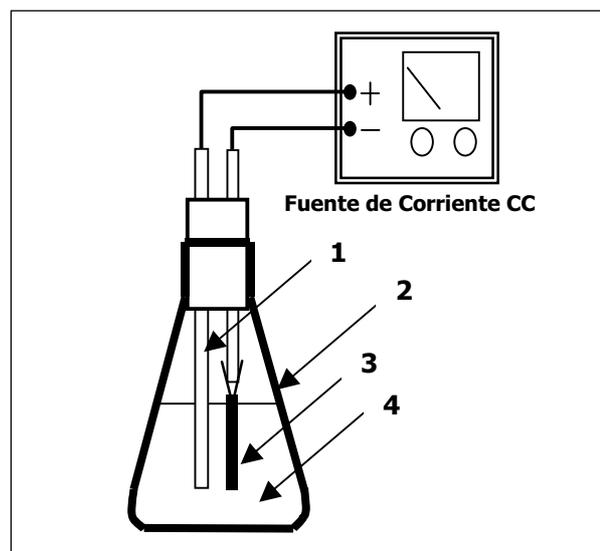


FIGURA 1: Celda Electrolítica

Todo el proceso de hidruración se realiza a temperatura constante e igual al ambiente (21°C) y utilizando como electrolito hidróxido de potasio (KOH), con una concentración 0,1 molar (0,1M).

Observación de la penetración del Hidrógeno

Dicha observación la realizamos con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

En la Figura 2 se puede distinguir una vista general de la sección transversal de una probeta. La Figura 3 corresponde a la muestra con un tiempo de hidruración de una hora, en la cual es apenas apreciable la capa hidrurada después de haber realizado un ataque a la superficie con una solución ácida (Agua 50% Vol, Ácido Nítrico 45% Vol, Fluorhídrico 5% Vol), de tal forma de mejorar la definición entre la capa hidrurada y la no afectada. En la Figura 4 se puede observar claramente la capa hidrurada que corresponde a un espesor de aproximadamente 4mm en una muestra de 4,5 horas de hidruración. En el caso de la Figura 5 la muestra corresponde a un tiempo de hidruración de 15 horas, con un espesor de capa hidrurada de aproximadamente 8 mm.

Debido a que la solubilidad del hidrógeno en el titanio en su fase a es sumamente baja (0,0915 at. %H; ~20 ppm) a temperatura ambiente, es de esperar que este

precipite en forma de hidruros (fase b) formando placas sobre la superficie, permitiendo que de esta forma se produzca la difusión del hidrógeno a través del agrietamiento

to de estas placas generando un frente hidrurado como el indicado en la Figura 6. La precipitación de hidruros condicionados por el bajo grado de solubilidad del hidró-

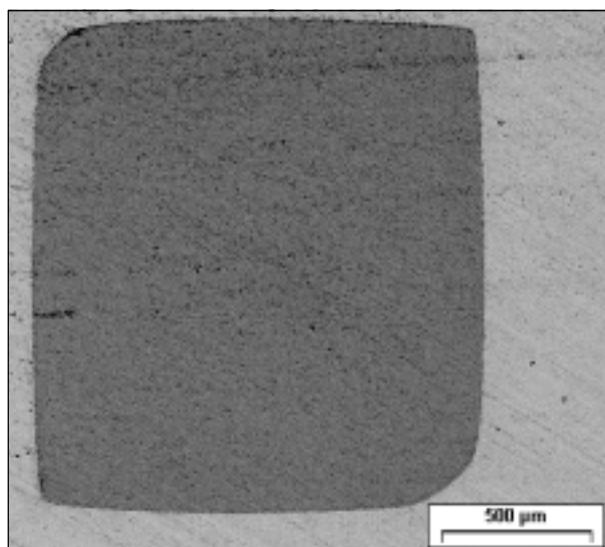


FIGURA 2: Sección transversal de la muestra (X 45)

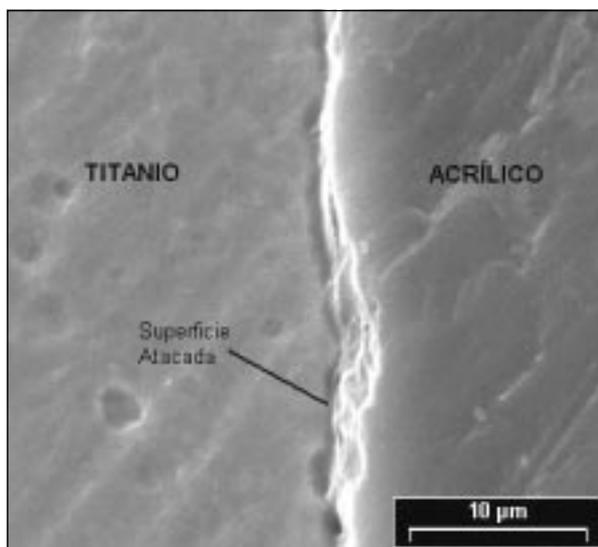


FIGURA 3: Hidruración por una hora ~ 90 ppm de H (X2500)

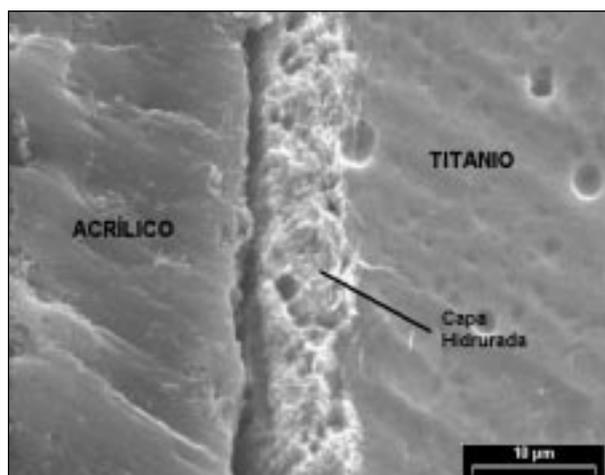


FIGURA 4: Hidruración por 4.5 hrs. ~ 150 ppm de H (X 2500)

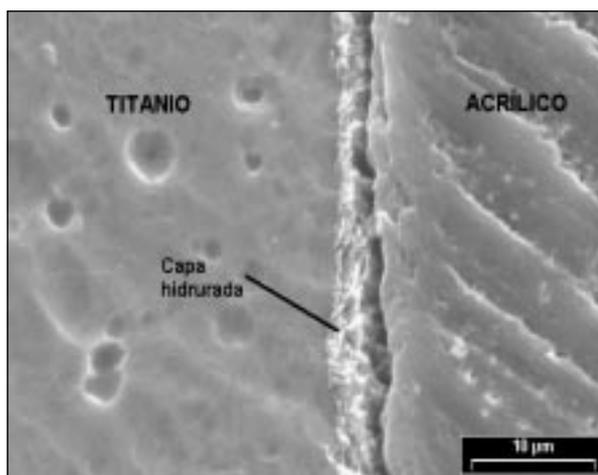


FIGURA 5: Hidruración por 15 hrs. ~ 330 ppm de H (X2500)

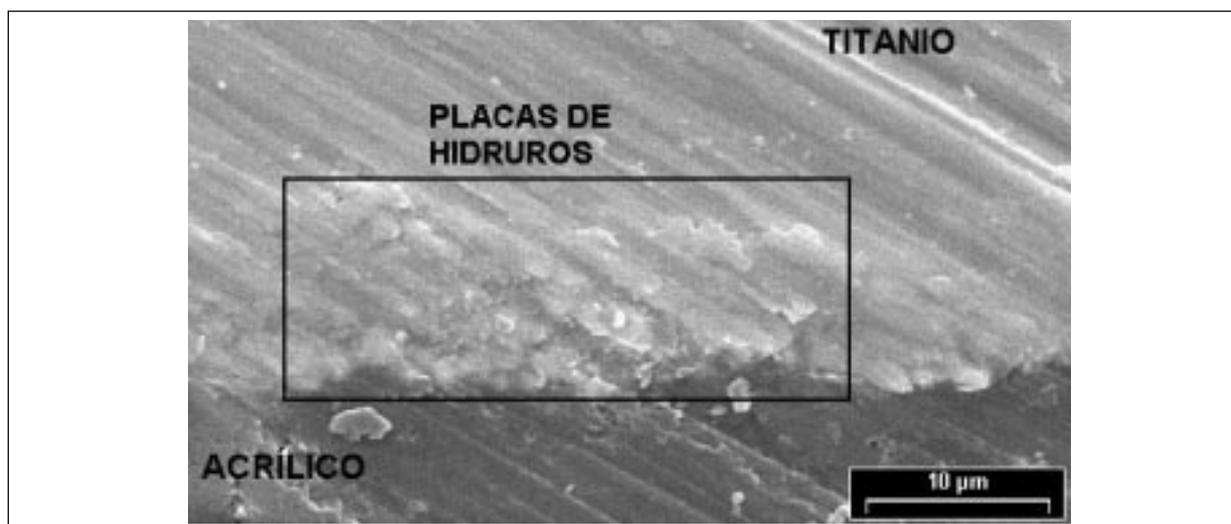


FIGURA 6: Formación de placas hidruradas en una muestra con 15hs de hidruración. (X 2500)

geno es el principal causante de la fragilización del material, dado que estas placas de hidruros dan origen a pequeños agrietamientos que tienden a propagarse en el material.

CONCLUSIONES

En la siguiente Tabla comparamos el V_H obtenido por nosotros, con resultados experimentales confiables.

Valor obtenido	Experimental [9]	Experimental [10]
3,26 A ³	2,15 A ³	2,78 A ³

Se observa que nuestro cálculo está por encima de los valores experimentales. Esto puede deberse a que el modelo de Jellium sobrestima el apantallamiento en el metal al no tener en cuenta la estructura cristalina. No obstante, es razonable hacer uso de este modelo, incluso en los casos en que se tengan aleaciones de Ti a las cuales se les pueda asignar un r_s característico.

Para la variación de estados inducidos por la impureza, este método da una aproximación buena al estudio de la estructura cristalina del sistema, la cual en general se obtiene por métodos mucho más complejos. No obstante, nuestro Dg da información fidedigna sobre el proceso general.

Por otra parte, debemos mencionar que dado el bajo grado de solubilidad en solución sólida del hidrógeno en el titanio, es posible observar la precipitación de hidruros formando un frente o capas de hidruración de una gran fragilidad, causantes del deterioro de las principales propiedades mecánicas del titanio.

Como era de esperar, la velocidad de difusión del hidrógeno y la capacidad de absorción del titanio disminuyen a medida que transcurre el tiempo de hidruración, debiéndose esto a la formación de la capa hidrurada, que forma una barrera menos permeable que permite el paso solo a través de las fisuras que se generan entre las placas de esta capa. ●

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración del Sr. Ernesto Aranda en el pulido metalográfico, del Sr. Carlos Cotaro en la observación y fotografías del SEM, y del Dr. Hernán Peretti por sus útiles sugerencias.

Este trabajo fue parcialmente financiado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica; Proyectos ANPCYT, PICT 03-03579 y 03-00680.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Stott, M. J.; Zaremba, E. *Phys. Rev. B* 22, (1980) 1564.
2. Serebrinsky, S. A.; Gervasoni, J. L.; Abriata, J.P.; Ponce, V. H. *Journal of Materials Science* 33 (1998) 167
3. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* 136, (1964) 864.
4. Khon, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* 140, (1965) 1133.
5. Serebrinsky, S. *Cálculo del Volumen de Solución de Hidrógeno en Metales*. Trabajo de Licenciatura realizado en el Instituto Balseiro (1995).
6. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics* (1976).
7. Serebrinsky, S. A.; Gervasoni, J. L. *Proceedings of the 12th. World Hydrogen Energy Conference*, ed. by Bolcich and Veziroglu; (Buenos Aires, Argentina) Volumen 3, (1998). pp. 2217-2226.
8. *Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate*. ASME Boiler and Pressure Vessel Code II 1983. Material Specifications. Part B Nonferrous Materials.
9. Chretien, A.; Freundlich, W.; Bichara, M. *Study of the Titanium-Hydrogen System*. *Acad. Sci. (Paris)* 238 (1954) 1423.
10. Griessen, R.; Feenstra, R.; Phys., J. F. *Met. Phys* 15 (1985) 1013.

R

REACTIVIDAD CON CLORO DE UNA MEZCLA $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

¹Esquivel, M. R. / ²Bohé A. E. / ^{1,2}Pasquevich D. M.

¹Comisión Nacional de Energía Atómica - Centro Atómico Bariloche - Bariloche - (R.N) - Argentina.

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

REACTIVITY OF A $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ MIXTURE WITH GASEOUS CHLORINE

ABSTRACT

In the present work, the reactivity with temperature of a $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ mixture using gaseous chlorine as the chlorinating agent has been studied by thermogravimetry under controlled atmosphere (TG). Reactants and products were analyzed by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ mixture chlorination features were compared to those of the chlorination of each oxide to determine the possibility of separation when both oxides are present in either natural or synthetic mixtures.

KEY WORDS: extractive metallurgy, chlorination, lanthanide oxides, samarium oxide, cerium oxide.

RESUMEN

En el presente trabajo la reactividad con la temperatura de una mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ fue estudiada mediante termogravimetría bajo atmósfera controlada (TG), utilizando cloro gaseoso como agente clorante. Los reactivos y productos fueron analizados mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis de espectroscopía dispersiva en energía (EDE). La cloración de la mezcla fue comparada con aquellas correspondientes a la cloración individual de cada óxido, a fin de determinar la posibilidad de separación cuando ambos compuestos se encuentran presentes en mezclas naturales o sintéticas.

PALABRAS CLAVES: metalurgia extractiva, cloración, óxido de lantánidos, óxido de samario, óxido de cerio.

INTRODUCCIÓN

Los lantánidos conforman un grupo de elementos que presentan gran similitud química entre sí y una fuerte afinidad hacia el oxígeno y el azufre [1]. Debido a estas características, los lantánidos aparecen en la naturaleza mayormente como mezclas de sulfatos y de óxidos en minerales tales como: batnasita, monacita y xenotima [2]. Estos compuestos, en especial los óxidos, poseen una alta estabilidad termodinámica, encontrándose sus valores de energía de formación entre los mayores para cualquier compuesto conocido.

El Sm_2O_3 tiene propiedades similares a las de los sesquióxidos de la serie de lantánidos ligeros (La-Gd), mientras que el CeO_2 es el más abundante de los óxidos de lantánidos en los minerales batnasita y monacita [2]. Entonces, la mezcla Sm_2O_3 - CeO_2 es representativa de las diferentes características que presentan los óxidos de esta serie. Pero las similitudes químicas y la gran estabilidad termodinámica que poseen dificultan su separación. Sin embargo, esta puede llevarse a cabo mediante la cloración con Cl_2 . Esta operación transforma los óxidos en compuestos de menor estabilidad: cloruros y oxiclорuros. Una vez obtenidas, estas sustancias pueden ser aisladas por destilación fraccionada o cualquier otro método de separación.

La cloración ha sido utilizada como método de separación de minerales de lantánidos a altas temperaturas en un proceso industrial, en el cual todos los lantánidos son simultáneamente clorados [3]. Aunque algunos datos cinéticos han sido reportados [4] y una completa revisión de los datos relacionados con la metalurgia extractiva de los óxidos de las tierras raras ha sido elaborada [5], aún no existe información suficiente y confiable relacionada con la cinética de la cloración de los óxidos de lantánidos.

Entonces, como parte de un programa más amplio que también incluye el tratamiento de estos óxidos con la mezcla $\text{C} + \text{Cl}_2$, las cloraciones individuales de Sm_2O_3 [6] y CeO_2 [7] fueron previamente realizadas. La cloración de Sm_2O_3 fue estudiada en el rango de temperaturas comprendido entre 200°C y 950°C [6]. En dicho rango, la reacción presenta dos regímenes de control distintos. Entre 200°C y 350°C la reacción presenta control químico o mixto [6]. En el rango comprendido entre 350°C y 950°C la velocidad de reacción es controlada por transferencia de masa en la capa externa [6]. Esta reacción conduce a la formación de un oxiclорuro sólido, el SmOCl , en todo el rango de temperaturas analizado [6]. La cloración de CeO_2 fue estudiada en el rango de temperaturas entre 800°C y 950°C [7]. La misma transcu-

re con un rango de velocidades de cloración mucho menor y con una temperatura de inicio de reacción mucho mayor que aquella correspondiente a la cloración de Sm_2O_3 [6, 7]. La reacción conduce a la formación de CeCl_3 [7].

Las diferencias en las temperaturas de inicio y en el rango de temperaturas de reacción [6, 7] ofrecen la oportunidad no solo de desarrollar un estudio científico sobre la reactividad con la temperatura de óxidos de lantánidos presentes en mezclas naturales o sintéticas, sino que también permite la obtención de datos cinéticos sobre la velocidad de reacción de estos óxidos, los cuales son muy útiles para optimizar un método utilizado industrialmente [3]. Este doble propósito ha animado la elaboración del presente trabajo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los gases utilizados fueron Ar 99.9% pureza (Aga, Argentina) y Cl_2 98.9% pureza (Indupa, Argentina). Las drogas sólidas usadas fueron CeO_2 99.99% (Alfa Aesar) y Sm_2O_3 . Previo a la realización de este trabajo, los óxidos de CeO_2 y Sm_2O_3 fueron caracterizados por microanálisis dispersivo en energía (EDE) y difracción de rayos X (DRX). El Sm_2O_3 fue identificado como una mezcla de dos de sus estructuras, cúbica y la monoclinica, mientras que el CeO_2 fue identificado como una estructura cúbica conocida como Ceria. Ambos óxidos fueron calentados en aire y en flujo de Ar fin de determinar el contenido de CO_2 - H_2O o el de los productos de hidratación-carbonatación [8]. La mezcla Sm_2O_3 - CeO_2 fue obtenida por mezclado mecánico de masas equivalentes de Sm_2O_3 y CeO_2 deshidratados.

La balanza termogravimétrica utilizada está basada en una electro-balanza Cahn (2000) adaptada para trabajar con gases corrosivos. El sistema termogravimétrico está descrito en una publicación previa [9]. Las muestras de la mezcla Sm_2O_3 - CeO_2 fueron colocadas en un crisol de cuarzo, el cual cuelga de un hilo de cuarzo unido al cuerpo de la balanza, el que es introducido en un reactor del mismo material situado dentro de un horno. Una vez cargada la balanza con la muestra, la misma es llevada desde temperatura ambiente a temperatura de operación manteniéndosela a la misma durante una hora en flujo de Ar. Transcurrido ese lapso de tiempo, el Cl_2 es introducido en el reactor para valores de parcial de Cl_2 de 30.3 kPa y para un flujo total de gases de 7.9 l.h⁻¹. La variación temporal instantánea de masa fue adquirida por computadora y con esos datos se calcularon las velocidades de reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

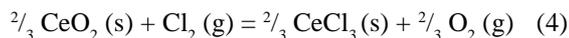
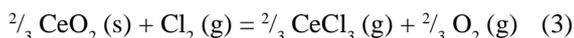
Resultados

Análisis Termodinámico

El Cl_2 puede extraer el oxígeno del óxido metálico, reduciéndose en el proceso y transformando al óxido, un compuesto altamente estable, en compuestos menos estables, cloruros y oxiclорuros. Como muchos otros de los lantánidos, el Samario tiene dos estados de oxidación principales. La reacción de Samario con Cl_2 puede conducir a la formación de tres compuestos estables: SmOCl , SmCl_2 y SmCl_3 . En un trabajo previo fue demostrado que el producto de la cloración de Sm_2O_3 es SmOCl(s) [6]. Este sólido es inestable con la temperatura y se descompone por calentamiento en Sm_2O_3 y SmCl_3 [14]. La reacción de Cl_2 con CeO_2 lleva a la formación de CeCl_3 el único cloruro estable conocido de este elemento [10, 11, 12]. Como el efecto de la temperatura en la cloración de la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ es estudiado desde 200°C hasta 950°C , tanto los cloruros de Samario como los de Cerio pueden aparecer como fases condensadas, ya sea en el estado líquido como en el estado sólido. Las propiedades físicas de estos compuestos pueden observarse en la Tabla 1.

A pesar de los bajos valores de presión de vapor de estos compuestos, del orden de $5.96 \cdot 10^{-6}$ kPa (SmCl_2), $2.56 \cdot 10^{-5}$ kPa (SmCl_3) y de $5.23 \cdot 10^{-5}$ kPa (CeCl_3) a 900°C [13], las especies gaseosas correspondientes a estos cloruros también pueden estar presentes.

Aunque todos los posibles productos de reacción han sido considerados, los trabajos previos realizados sobre las cloraciones individuales de cada óxido [6, 7] indican que las reacciones más favorables que pueden presentarse cuando la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ es estudiada, son las siguientes:



Análisis en equilibrio

Para determinar las especies que prevalecen en el equilibrio, se llevaron a cabo cálculos termodinámicos a 500°C , 800°C y 950°C [13]. Los cálculos teóricos fueron realizados para una mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (50% p/p) con Cl_2 con porcentajes en exceso y en defecto del 30% de acuerdo con la estequiometría indicada en las ecuaciones (1) y (3). Los cálculos se realizaron para una presión parcial de Cl_2 de 35 kPa y una presión total de 101 kPa.

En las Tablas 2 y 3 se pueden observar todas las especies consideradas, la naturaleza de la fase, las temperaturas a las cuales se realizaron los cálculos, y la cantidad correspondiente al equilibrio para Cl_2 en exceso y Cl_2 en defecto, respectivamente.

Los cálculos con Cl_2 en exceso se muestran en la Tabla 2. Allí se observa que las especies que prevalecen en la fase gaseosa son Cl_2 y Ar. La concentración de los cloruros se incrementa con el aumento de la temperatura, siendo SmCl_3 y CeCl_3 las de mayor concentración. A pesar de su aumento con la temperatura, los cloruros no resultan ser las especies mayoritarias en la fase gaseosa incluso a las más altas temperaturas estudiadas. En cambio, si consideramos las fases condensadas, podemos ver que tanto el SmOCl como el CeO_2 prevalecen a todas las temperaturas analizadas.

Los cálculos realizados con Cl_2 en defecto se muestran en la Tabla 3. Claramente puede observarse que las especies que prevalecen en la fase gaseosa son, como en el caso anterior, Cl_2 y Ar. Tanto los cloruros de Samario como el de Cerio tienen concentraciones muy bajas. Al igual que el análisis del primer caso, SmOCl y CeO_2 son los compuestos mayoritarios en la fase condensada. De la comparación de los valores de las Tablas 2 y 3, puede deducirse que SmOCl es el producto mayoritario en la fase condensada en ambos casos. Esto es debido a su

Tabla 1. Propiedades físicas de los Cloruros de Samario y Cerio

Compuesto	p.f. (°C)	p.e. (°C)	$\text{Log}(p_{\text{vapor}}) = A-B/T(\text{K}), \text{ atm.}$
SmOCl	Se descompone	-	-
SmCl_2	858	-	$\text{Log}(p_{\text{vapor}}) = 15.01 - 14770/T$
SmCl_3	681	Se descompone	$\text{Log}(p_{\text{vapor}}) = 8.77231 - 16145.47/T$
CeCl_3	817	1729	$\text{Log}(p_{\text{vapor}}) = 10.3695 - 16842.94/T$

Tabla 2. Composiciones en equilibrio con Cl₂ en exceso

CeO₂/Sm₂O₃/Cl₂ en relación molar: 1.05/0.5/2.25		500°C	800°C	950°C
Componentes en Fase Gaseosa	Cantidad Inicial (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)
Ar	6.420	6.4200	6.4200	6.4200
Cl ₂	2.250	1.7276	1.7184	1.6948
O ₂	-	2.61270e ⁻¹	2.6636e ⁻¹	2.79880e ⁻¹
SmCl ₂	-	7.61070e ⁻²³	9.76700e ⁻¹⁴	6.2484e ⁻¹¹
SmCl ₃	-	2.0800e ⁻¹³	4.29710e ⁻⁸	5.56300e ⁻⁶
CeCl ₃	-	7.65620e ⁻¹⁵	4.49160e ⁻⁸	3.8244e ⁻⁵
Componentes en Fase Condensada	Cantidad Inicial (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)
Sm ₂ O ₃	0.5	2.7795e ⁻⁹	4.09260e ⁻⁶	4.5770e ⁻³
CeO ₂	1.0	9.9820e ⁻¹	9.97720e ⁻¹	9.90840e ⁻¹
SmOCl	-	9.7830e ⁻¹	9.7183e ⁻¹	9.58460e ⁻¹
SmCl ₂	-	9.14290e ⁻¹²	3.0510e ⁻⁸	3.81120e ⁻⁷
SmCl ₃	-	2.21706e ⁻²	2.816102e ⁻²	4.1465e ⁻²
CeCl ₃	-	1.82331e ⁻⁴	2.7358e ⁻³	9.1555e ⁻³

Tabla 3. Composiciones en equilibrio con Cl₂ en defecto

CeO₂/Sm₂O₃/Cl₂ en relación molar: 1.05/0.5/1		500°C	800°C	950°C
Componentes en fase gaseosa	Cantidad inicial (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)
Ar	3	3	3	3
Cl ₂	1.05	5.39380e ⁻¹	5.35600e ⁻¹	5.26120e ⁻¹
O ₂	-	2.55320e ⁻¹	2.5735e ⁻¹	2.6520e ⁻¹
SmCl ₂	-	1.9647e ⁻²³	2.54550e ⁻¹⁴	1.6691e ⁻¹¹
SmCl ₃	-	4.4662e ⁻¹⁴	9.30700e ⁻⁹	3.92760e ⁻⁷
CeCl ₃	-	9.18180e ⁻¹⁶	5.4342e ⁻⁹	6.88970e ⁻⁷
Componentes en fase condensada	Cantidad Inicial (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)	Cantidad Final (mol)
Sm ₂ O ₃	0.5	6.05570e ⁻⁹	8.97910e ⁻⁶	8.54490e ⁻⁵
CeO ₂	1.0	9.99950e ⁻¹	9.99390e ⁻¹	9.97500e ⁻¹
SmOCl	-	9.89450e ⁻¹	9.86490e ⁻¹	9.79610e ⁻¹
SmCl ₂	-	5.22930e ⁻¹²	1.7594e ⁻⁸	2.24070e ⁻⁷
SmCl ₃	-	1.05475e ⁻²	1.34929e ⁻²	1.1209e ⁻¹
CeCl ₃	-	4.84479e ⁻⁵	6.10356e ⁻⁴	2.4956e ⁻³

DG°/mol Cl₂ negativo en todo el rango de temperaturas analizadas [6].

A pesar de que el análisis termodinámico hecho para este sistema es estrictamente válido para sistemas cerrados bajo condiciones estándar, aún así puede ser utilizado como una primera aproximación para sistemas dinámicos.

Efecto de la Temperatura

Para determinar el efecto de la temperatura sobre la reactividad de la mezcla Sm₂O₃-CeO₂ con cloro gaseoso, se llevaron a cabo mediciones no isotérmicas e isotérmicas. Aunque no se muestran aquí, la curva no isotérmica correspondiente a la cloración de la mezcla Sm₂O₃-CeO₂ tiene similitudes a aquellas correspondientes a las cloraciones de Sm₂O₃ [6] y CeO₂ [7]. Ambas curvas presentan una rápida ganancia de masa en la zona de 350°C, la cual corresponde a la formación de SmOCl sólido, de acuerdo con la estequiometría indicada en la ecuación (1) [6].

Los productos remanentes de la reacción de la mezcla con Cl₂ son SmOCl y CeO₂ sin reaccionar. La estequiometría de los productos fue calculada por balances de masa y los mismos fueron identificados por DRX y microanálisis EDE.

Cuando es calentado, el SmOCl se descompone en SmCl₃, el cual es un producto volátil, y Sm₂O₃ de acuerdo con:



La representación gráfica de la reacción (1) se puede observar en la Figura 1. Las curvas (a) y (b) muestran la cloración de Sm₂O₃ a 500°C y a 950°C, respectivamente. La diferencia en los incrementos de masa en cada una se debe a que la masa inicial de Sm₂O₃ no es la misma. Resulta claro de la comparación entre las curvas de 950°C y 500°C que el SmOCl producido es inestable con el aumento de temperatura.

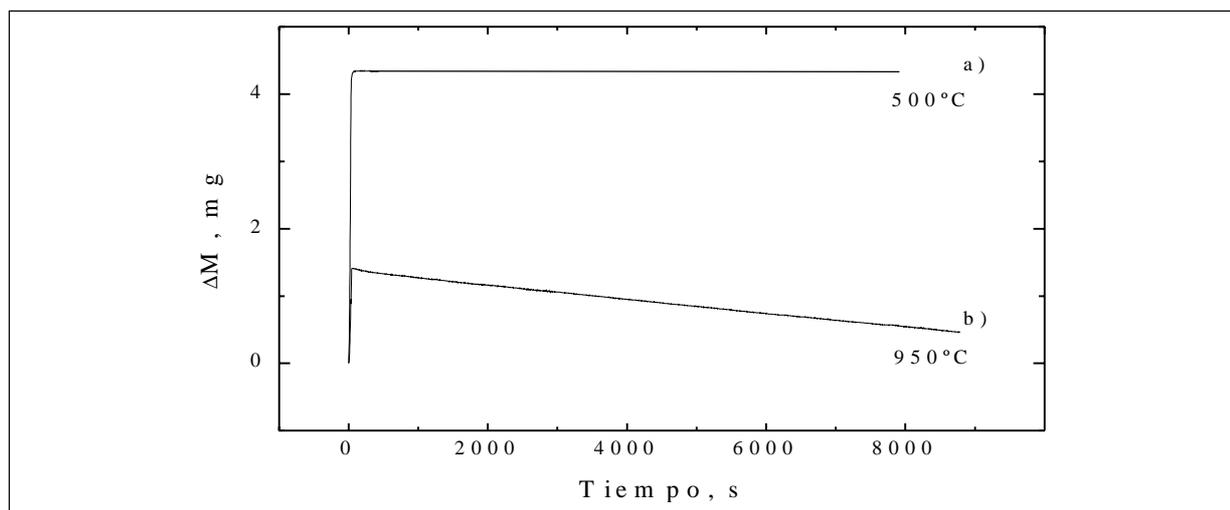


Figura 1: La reacción de desproporción de SmOCl

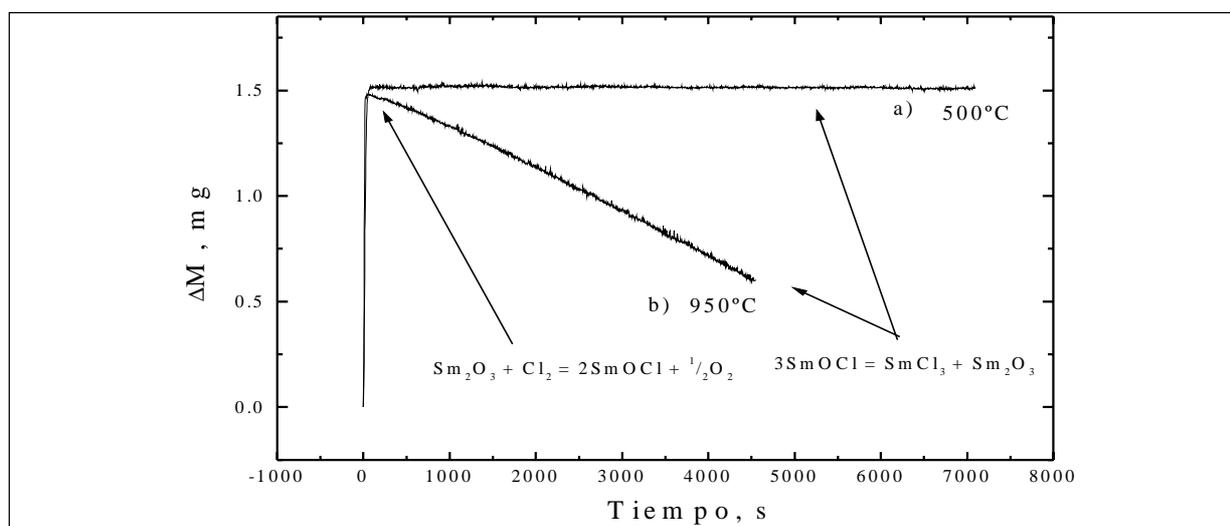


FIGURA 2: Curvas termogravimétricas isotérmicas

La Figura 2 muestra las curvas de cloración termogravimétricas isotérmicas de la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ a 500°C (curva a) y 950°C (curva b).

La ganancia de masa muy rápida que se observa en los primeros segundos de cada curva corresponde a la formación de SmOCl (s) de acuerdo con la estequiometría de la ecuación (1). La pérdida de masa continua que se aprecia luego de la formación de este compuesto a 950°C corresponde a la descomposición de SmOCl (ecuación (5)) y a la lenta cloración de CeO_2 de acuerdo con las estequiometrías de las ecuaciones (3-4). En la curva (b) no se puede observar pérdida de masa luego de la reacción de formación de SmOCl debido a que a esa temperatura la cloración de CeO_2 no se lleva a cabo, y a que el SmOCl es aún estable.

La Figura 3 muestra un difractograma de los productos de reacción de la cloración de la mezcla a 950°C . La identificación de los compuestos fue hecha con el programa PC-Identify (PW 176). La identificación fue hecha a través de la comparación entre las líneas experimentales y aquellas contenidas en la base de datos PDF-1 (1996).

La Figura 4 muestra una imagen MEB de los productos de reacción de la cloración de la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ a 950°C . La mezcla fue tratada con Cl_2 durante 3500 sg. Las partículas de bordes redondeados en la parte superior de la figura corresponden a SmOCl . Las partículas con los bordes filosos y bien definidos son CeO_2 sin reaccionar. La morfología de las partículas de SmOCl halladas en la cloración de la mezcla es muy similar a aquellas producidas durante la cloración individual del Sm_2O_3 . Estas similitudes halladas permiten concluir que la

interacción entre el CeO_2 inicial y el Sm_2O_3 reactivo o el SmOCl producto es despreciable.

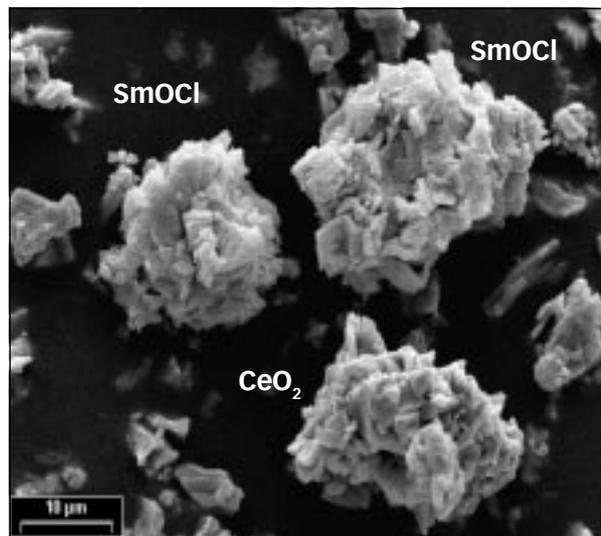


FIGURA 4: Imagen MEB de los productos de cloración a 950°C

DISCUSIÓN

Los cálculos en equilibrio con cantidades de Cl_2 en exceso y en defecto indicados en las Tablas 2 y 3 muestran que el SmOCl es el producto de reacción que prevalece a todas las temperaturas. Esto es debido a que posee el mayor valor de cambio de energía libre negativo. Por el contrario, el CeO_2 permanece casi sin reaccionar. En este caso, el equilibrio hacia la formación de productos no está favorecido debido a que el cambio de energía libre de las reacciones (3-4) es positivo [7]. Estas diferen-

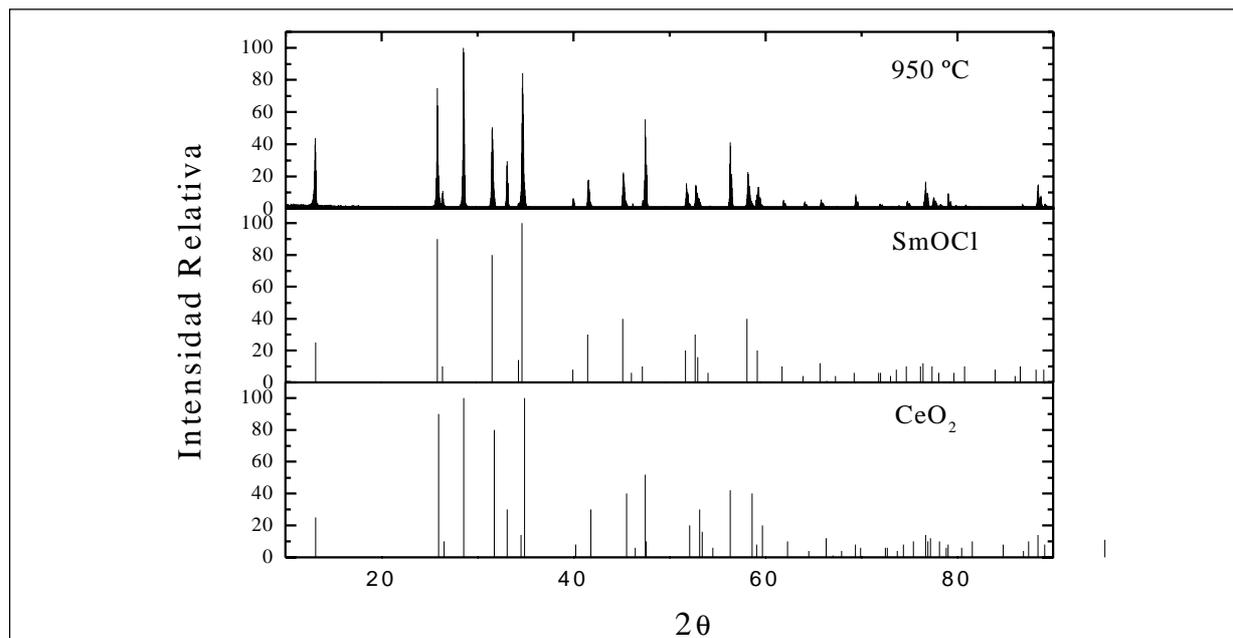


FIGURA 3: Difragtograma experimental y patrones de difracción

cias se manifiestan claramente cuando se analiza la reactividad con la temperatura de cada óxido cuando es tratado con Cl_2 .

Efecto de la Temperatura

Las curvas termogravimétricas isotérmicas graficadas en la Figura 2 muestran que la cloración de la mezcla presenta dos características muy definidas. El abrupto incremento que se observa en los primeros minutos de reacción corresponde a la rápida cloración del Sm_2O_3 . Este proceso se lleva a cabo por transferencia de masa externa en la película. Aunque el CeO_2 reacciona lentamente a esta temperatura, la velocidad de cloración del Sm_2O_3 es, al menos, 3.000 veces más rápida. Una comparación de los valores de velocidad de reacción expresados como consumo en moles de Cl_2 a 950°C se muestra en la Tabla 4. En dicha Tabla, la primera columna identifica al sólido reactivo, ya sea que esté presente solo o en la mezcla. La segunda columna muestra la temperatura de reacción, la tercera columna indica el grado de reacción al cual fueron calculadas las velocidades de reacción, y la cuarta columna contiene los valores de velocidad de reacción expresada en función del consumo de moles de Cl_2 , considerando la estequiometría de la ecuación (1) para la cloración de Sm_2O_3 y aquella de las ecuaciones (3-4) para la cloración de CeO_2 .

Como puede observarse en la Tabla 4, la velocidad de cloración de Sm_2O_3 es aproximadamente la misma ya sea que el óxido se halle presente solo [6, 7] o en la mezcla. Esto implica que la reacción de Sm_2O_3 con Cl_2 a diferentes temperaturas es casi independiente de la presencia de CeO_2 en la mezcla. Esto es confirmado no solo por los valores tabulados en la cuarta columna de la Tabla 4 sino que también es corroborado por el análisis de la microestructura del sólido.

Las imágenes del microscopio electrónico de barrido muestran que las partículas de SmOCl obtenidas a partir

de la cloración de la mezcla no presentan diferencias marcadas con aquellas partículas de SmOCl obtenidas a partir de la cloración individual de este óxido. Esto nos permite concluir que no se presentan interacciones ni entre el CeO_2 y el Sm_2O_3 ni del primer óxido con el SmOCl . La identidad de estos productos de cloración fue confirmada por balances de masa, DRX y análisis EDE. Los difractogramas y las imágenes de estos productos de reacción pueden observarse en las Figuras 4 y 5.

El método de cloración y la posibilidad de separación

Las cloraciones individuales de CeO_2 [6] y de Sm_2O_3 [7] fueron previamente estudiadas. De estos trabajos, se llegó a la conclusión que ambos óxidos presentaban grandes diferencias en sus puntos de comienzo de reacción, en los rangos de temperaturas de reacción y en sus velocidades de reacción. De ellos, el Sm_2O_3 es el que presenta menor temperatura de inicio, mayor rango de temperaturas y velocidad de reacción. Estas características de las cloraciones individuales se conservan cuando la mezcla de estos dos óxidos es clorada. Cada uno de los óxidos reacciona en su propio rango de reacción a aproximadamente la velocidad de reacción y proporcionando los mismos productos de reacción correspondientes a sus cloraciones individuales.

Estas tres características pueden ser explotadas con el objetivo de separarlos. Una separación parcial puede ser llevada a cabo en un ciclo que combine la cloración de la mezcla a baja temperatura y la descomposición de SmOCl a alta temperatura. A 350°C , el Sm_2O_3 es rápidamente clorado de acuerdo con la ecuación (1), mientras que a esa temperatura el CeO_2 no reacciona. Luego que la cloración es llevada a cabo, la mezcla Sm_2O_3 - CeO_2 puede ser calentada en atmósfera inerte (N_2 o Ar) a 800°C - 950°C a fin de descomponer el SmOCl en Sm_2O_3 y SmCl_3 de acuerdo con la estequiometría de la ecuación

Tabla 4. Valores experimentales de velocidades de reacción

Muestra	Temperatura	$\alpha = \Delta m / m_0$	Velocidad de Reacción (moles de Cl_2 .seg-1)
Sm_2O_3	950°C	0.50	$1.41 \cdot 10^{-06}$
CeO_2	950°C	0.50	$1.42 \cdot 10^{-09}$
Sm_2O_3 en la mezcla Sm_2O_3 - CeO_2	950°C	0.50	$1.50 \cdot 10^{-06}$
CeO_2 en la mezcla Sm_2O_3 - CeO_2	950°C	0.01 *	$1.10 \cdot 10^{-11}$

*El valor es calculado cuando el Sm_2O_3 en la mezcla alcanza el $\alpha = 0.50$. Las variaciones de masa son estimadas considerando que solamente el Sm_2O_3 reacciona. El símbolo m_0 representa la masa inicial del óxido, el símbolo Δm es la diferencia entre $m(t)$ y m_0 y α es el grado de reacción.

(5). El SmCl_3 es extraído del sistema por el flujo gaseoso, y luego que este cloruro es evacuado el residuo restante es clorado nuevamente hasta que todo el Sm_2O_3 haya reaccionado.

CONCLUSIONES

El estudio combinado del efecto de la temperatura en la cloración de la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ llevado a cabo por las técnicas de termogravimetría bajo atmósfera controlada, DRX y EDE llevó a la conclusión que el Sm_2O_3 y el CeO_2 en la mezcla son clorados en forma casi independiente. Cada uno mantiene las características de las cloraciones individuales, reaccionan a la misma temperatura, con la misma velocidad y en el mismo rango de temperaturas. Estas características son utilizadas para separarlos. A fin de llevar a cabo este objetivo, se propone un método de separación parcial.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Kilbourn**, B. T. *Metallurgical Applications of Yttrium and the Lanthanides*. JOM, p 22-25, 1988.
2. **Morteani**, G. *The rare earths: their minerals, production and technical use*. Eur. J. Mineral, 3, p 641-650, 1991.
3. **Brugger**, W.; **Greinacher**, E. A. *A process for direct chlorination of rare earth at high temperatures on a production scale*. JOM, p 32-35, 1967.
4. **Ivantshentsev**, Y. I.; **Khryaeva**, T. A.; **Stoyanova**, M. I. *K vosopru pollucheniya oksikloridov lantanoidov*. Zh. Prikl. Khim., 48, p. 2361-2365, 1975.
5. **Gupta**, C. K.; **Krishnamurthy**, N. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. Int. Mat. Rev, vol. 37, 5, p. 197-243, 1992.
6. **Esquivel**, M. R.; **Bohé**, A. E.; **Pasquevich**, D. M. *Cloración de Óxido de Samario*. Anales de la XVI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN), 1999.
7. **Esquivel**, M. R.; **Bohé**, A. E.; **Pasquevich**, D. M. *Cloración y Carbocloración de Óxido de Cerio*. Anales de la XVII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN), 2000.
8. **Bernal**, S.; **Botana**, F. J.; **Pintado**, R.; **García**, R.; **Rodríguez Izquierdo**, J. M. *Characterization of Samaria Samples Stabilized in Air*. Thermochim. Acta, 137, p 319-330, 1989.
9. **Pasquevich**, D. M.; **Caneiro**, A. A. *Thermogravimetric Analyser for Corrosive Atmospheres and Its Application to the chlorination of $\text{ZrO}_2\text{-C}$ Mixtures*. Thermochim. Acta, 156, p 275-283, 1989.
10. **Cotton**, S. *Lanthanides & Actinides*. McMillan, London, 1991.
11. **Brown**, D. *Halides of the Lanthanides & Actinides*. Wiley-Interscience, New York, 1968.
12. **Boghosian**, S.; **Papatheodorou**, G. N. *Halide Vapors and Vapor Complexes*. Cap 157, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths". North Holland, 1996.
13. **Roine**, A. *HSC Chemistry*. Outokumpu Research, Oy, Finland, 1994.
14. **Kilbourn**, B. *A lanthanide lanthology Part II*. Molycorp Inc., 1994.

NORMAS Y PROCEDIMIENTO PARA PUBLICAR EN LA REVISTA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, QUÍMICAS Y NATURALES



I - NORMAS DE PRESENTACIÓN DE TRABAJOS PARA SU PUBLICACIÓN

Los autores interesados en publicar artículos en la revista de Ciencia y Tecnología de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, deberán enviar sus trabajos de acuerdo con las normas que se estipulan más abajo.

Cabe indicar que, teniendo en cuenta las diversas disciplinas que se desarrollan en la Facultad, se considerarán las siguientes áreas: GENÉTICA y BIOLOGÍA; FARMACIA y BIOQUÍMICA; INGENIERÍA y TECNOLOGÍA.

A efectos de su publicación, los trabajos presentados serán sometidos, en una primera instancia, a evaluación por parte del CONSEJO DE DIRECCIÓN, integrado de acuerdo con la Resolución N° 044 del 19 de septiembre de 1996 de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, para posteriormente ser evaluados por el CONSEJO DE EDICIÓN, el cual se integra con reconocidos especialistas en los distintos temas.

Los artículos a publicar deberán ser investigaciones o experiencias originales en el amplio campo de la ciencia y la tecnología, que representen una contribución original para el desarrollo científico-tecnológico en general y en especial para la región.

Un artículo será considerado **trabajo** cuando represente el resultado y las conclusiones de una investigación

completa. Tendrá la categoría de **nota** cuando se refiera a resultados de experiencias cortas y caracterizadas por una limitada representatividad, descripción de equipos, métodos, etc.

Los artículos sometidos para publicación no deberán tener “Derechos de Autor” otorgados a terceros, a la fecha de envío del artículo. En caso contrario, el autor deberá gestionar, ante quien corresponda, la autorización por escrito para su nueva publicación en la Revista de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales.

Los conceptos y opiniones vertidos en los artículos publicados y del uso que otros puedan hacer de ellos, son de exclusiva responsabilidad de los autores. Dicha responsabilidad se asume con la sola publicación del artículo enviado por los mismos.

La Revista se publicará en idioma español, salvo las partes específicas que se mencionan en las normas.

El CONSEJO DE DIRECCIÓN se reserva el derecho de: realizar modificaciones menores de edición para una mejor presentación del trabajo; rechazar el trabajo por no ajustarse a las áreas involucradas; rechazar el trabajo por no cumplir las normas establecidas, ya sea para la etapa de evaluación y/o de publicación; devolver el trabajo al autor, a efectos de su corrección y/o adecuación, sea por sugerencia del CONSEJO DE DIRECCIÓN o del CONSEJO DE EDICIÓN.

II - NORMAS GENERALES DE PRESENTACIÓN PARA LA EVALUACIÓN

II.1 - GENERALIDADES

Se recomienda que el trabajo completo tenga entre 4 y 12 páginas (aunque se aceptarán de mayor extensión), incluyendo el resumen, la introducción, materiales y métodos (ecuaciones, métodos, descripción de equipos, descripción de programas, desarrollo de teorías, etc.),

resultados y discusión, tablas y figuras, conclusiones y referencias. Si el autor lo estima conveniente podrá incluir una sección de Agradecimientos.

El formato obligatorio es A4 a doble espacio entre líneas de texto y dejando un espacio adicional entre párrafos y entre subtítulo y texto.

Se deben dejar márgenes de 2 cm en todos los lados de la página y sangría en la primera línea de cada párrafo.

Se deberá usar letra de tamaño no menor a 10 y un solo tipo de letra en todo el artículo. Se deberá cuidar que la intensidad de la impresión, en papel blanco mate, sea uniforme.

La escritura deberá hacerse sobre un solo lado de la hoja y cada una de las páginas deberá ser numerada al pie.

Por ningún motivo se aceptarán trabajos que incluyan letras, palabras o símbolos manuscritos.

El título deberá estar en mayúscula y centrado en la página y separado por doble espacio del texto subsiguiente.

Los encabezamientos (títulos) de primer orden deberán estar a la izquierda, en mayúsculas y en negritas, separados por un espacio del párrafo anterior y del posterior.

Los encabezamientos (títulos) de segundo orden deberán estar a la izquierda, en líneas separadas del texto, comenzando con la primera letra en mayúscula y presentados en negrita.

II.2 - CONTENIDO DEL TRABAJO

Los artículos se organizarán siguiendo el esquema general en orden sucesivo: título, nombre del/los autores, dirección de la institución a la que pertenecen, título en inglés, *abstract*, *key words*, resumen, palabras claves, introducción, materiales y métodos, resultados y discusión, conclusiones, agradecimientos y referencias.

Título: deberá ser breve, conciso y reflejar aspectos específicos del trabajo. Se recomienda no usar abreviaturas ni fórmulas químicas.

Autores: se incluirán iniciales de los nombres y apellidos. Se sugiere utilizar iniciales en el caso de apellidos múltiples.

Dirección: debajo de los autores se indicará la institución a la que pertenecen o dónde fue llevado a cabo el trabajo. Se evitarán nóminas excesivamente largas de dependencias de las instituciones y direcciones muy complejas. Si los autores pertenecen a distintas instituciones, luego de los nombres de cada uno se colocará un número

entre paréntesis y se indicarán con esta referencia las instituciones y sus respectivas direcciones.

Título en inglés: consistirá en una traducción representativa del título en castellano.

Abstract: todos los artículos deberán poseer un *abstract* en inglés que sea una condensación de las ideas esenciales y los resultados del trabajo. El *abstract* deberá relacionar claramente el problema, los objetivos, los métodos, los resultados y las conclusiones. No se repetirá información dada en el título ni se hará referencia a la bibliografía.

Key words: en inglés. Debe poder publicarse solo en bases de datos (separados del trabajo) y dar clara idea del mismo. Se incluirá un máximo de 6 palabras claves.

Resumen: ídem al *abstract*, pero en idioma español.

Palabras claves: ídem *Key words*, pero en idioma español.

Introducción: se presentará claramente el tema a tratar, haciendo solamente referencia a los antecedentes de interés. Los objetivos y las hipótesis deberán estar adecuadamente explicados.

Materiales y Métodos: se incluirán suficientes detalles para permitir a otro investigador repetir el trabajo; sin embargo, las descripciones técnicas de los métodos solo se detallarán cuando estos representen una modificación o novedad. De lo contrario se citarán sólo las referencias de la metodología.

Resultados y Discusión: se expondrán con estilo conciso y fácilmente entendible los resultados hallados. Asimismo, la discusión de los resultados, la comparación con resultados previos (propios o de otros autores) es la parte esencial de un trabajo científico-técnico.

Conclusiones: queda a criterio del autor su inclusión. De ser incluidas, deben presentarse en frases cortas y concretas. Cuando son muchas podrán numerarse en orden de importancia.

Las referencias citadas en el trabajo: según se indica al final.

En el texto se podrá incorporar : (manuscrito en preparación), (datos no publicados) o (comunicación personal), cuando la referencia no haya sido aún publicada.

Agradecimientos: si el autor lo estima conveniente podrá incluir esta sección, con una extensión de no más de 5 líneas y que se ubicará justo antes de las Referencias.

Referencias: el trabajo deberá concluir con un apartado para Referencias, donde se listarán todas las referencias citadas en el artículo, citando sólo la literatura estrictamente necesaria. No se incluirán referencias que no figuran en el texto. Figurarán trabajos publicados o en prensa, mencionando la revista en que se publicarán es-

tos últimos. No se deberá usar la palabra Bibliografía como sinónimo de Referencias. En dicho listado se deberá utilizar la forma que se indica más adelante.

Las citas bibliográficas deberán consignarse dando a las mismas números correlativos, según el orden en que aparezcan en el texto. Los números deberán colocarse entre corchetes y su tamaño será igual al del texto.

El texto puede incluir nombres de Autores, pero conjuntamente figurar el número de referencia bibliográfica correspondiente.

Las citas de publicaciones periódicas (abreviadas según Chemical Abstracts) [1]; libros [2] o libros multi-autor [3], deberán respetar los siguientes modelos:

- Referencias Bibliográficas:** 1. Atanassov, Z; Zheringe, P y Wharton D., *Evaluation of Wheat Response to Fusarium Head Blight Bases on Seed Set*, Appl. Environm, Chem. 48: p. 993-998. 1994.
2. Cole, R. J. y Cox R. H., *Handbook of Toxic Fungal Metabolites*, Assoc. Press, New York. p. 356-379. 1981.
3. Cotty, P. J., *Agriculture, Aflatoxins and Aspergillus in The genus Aspergillus*, K.A. Powll, Editor. Plenum Press, New York. p. 1-27. 1994.

Más importante que el formato, es que la información entregada en las referencias permita a los lectores llegar con facilidad a la fuente de información, si ello fuera necesario.

Apéndices o Anexos: se reservan para detallar técnicas originales utilizadas o análisis teóricos que impedirían seguir fluidamente el trabajo si se incluyeran en el texto. Las tablas de los apéndices pueden llevar números correlativos con los del texto o comenzar otra numeración.

II.3 - ORGANIZACIÓN DE LA PRESENTACIÓN

Primera página: el contenido de la primera página será: el título en español, nombre del/los autor/es, la afiliación con la dirección; el título en inglés; el *abstract*, *key words*, resumen en español.

Cuerpo del artículo: El cuerpo del artículo comenzará en la segunda página con la introducción, de acuerdo con lo indicado en estas normas.

Secciones: Cada título de sección deberá ser escrito con letras mayúsculas sin subrayado ni numeración alguna. Los subtítulos deberán ser escritos con letras minúsculas, salvo la primera letra (y los nombres propios) que deben ser con mayúscula. Se deberá dejar dos espacios entre líneas antes y después de cada subtítulo.

Figuras y Tablas: las figuras deberán numerarse correlativamente en orden de aparición en el texto y deberán incluir un breve título explicativo en la parte inferior de la figura (ej.: Fig. 1: Esquema General del equipo experimental usado). Si es necesario incluir fotos, estas se designarán como figuras. Las fotos deberán ser en original y nítidas.

Las tablas deberán ser numeradas correlativamente y en forma independiente de las figuras. Se numerarán según el orden de aparición en el texto e incluirán un título explicativo en la parte superior de la tabla (ej.: Tabla 1: Datos de Radiación sobre el Plano Horizontal).

Las tablas y figuras deberán "insertarse" en el texto del artículo y deberán ubicarse lo más cerca posible del texto en que son mencionadas. Las figuras, tablas, fotos, etc., se deberán pegar con un pegamento apropiado. No se deberá usar cinta adhesiva (*scotch tape*). No se aceptarán tablas y figuras adosadas al final del trabajo. Deberá considerarse el tamaño previsto para la revista (A4). Asimismo, los números y símbolos empleados no deben ser menores al tamaño 10. Las figuras deberán confeccionarse en papel blanco o papel diamante pegado sobre papel blanco, según formato especificado anteriormente, y con tinta china o equivalente. También se aceptarán figuras de graficadores (*plotters*) y aquellas impresoras con impresoras láser. Las figuras y tablas podrán ocupar las dos columnas de una página o incluso la página completa si así es requerido. En todo caso se deberán respetar los márgenes indicados.

Fórmulas: Las fórmulas y expresiones matemáticas deberán ser escritas dejando dos espacios sobre, debajo y entre cada una de ellas. Las fórmulas se ajustarán pegadas al margen izquierdo y serán numeradas correlativamente y entre paréntesis redondos al extremo derecho de la línea correspondiente. Es importante que quede plenamente definido el significado y las unidades utilizadas en cada término de las expresiones. Se recomienda el uso del Sistema Internacional (SI).

II.4 - ENVÍO DE LOS TRABAJOS

El texto completo de los trabajos, incluyendo figuras, tablas, etc., deberá ser entregado en las oficinas del CIDeT en original y dos copias completas (en estas las fotos deberán también ser originales), para ser enviadas a los evaluadores que el CONSEJO DE DIRECCIÓN designe.

Al momento de la recepción de los trabajos se entregará un recibo, donde debe constar: Título del trabajo, autor/es, número de páginas, fecha y hora de la recepción.

Aceptado el trabajo para publicación se comunicará al/los autor/es, a efectos de la presentación de la versión final (corregida, si correspondiera) y de acuerdo con las normas que fija la Editorial Universitaria. No se aceptarán nuevas inclusiones, salvo solicitud explícita al CONSEJO DE DIRECCIÓN.

III - PROCEDIMIENTO PARA EL PEDIDO DE PUBLICACIÓN

III.1 -Solicitar por nota al Director del CIDeT la publicación del trabajo adjuntando el texto completo, incluyendo figuras, tablas, etc., en original y dos copias completas (en estas las fotos deberán también ser originales), para ser enviadas a los evaluadores que el CONSEJO DE DIRECCIÓN designe.

III.2 -Al momento de la entrega deberá firmar el acuerdo de cesión parcial de derechos, en seis (6) copias. Una vez que lo firme el Decano de la Facultad, se le remitirá al Autor una copia del mismo.

III.3 -Al momento de la recepción de los trabajos se entregará un recibo, donde debe constar: Título del trabajo,

autor/es, número de páginas, fecha y hora de la recepción.

III.4 -Previa evaluación por el CONSEJO DE DIRECCIÓN, y dentro de los sesenta días de la presentación, se remitirá el trabajo a los miembros del CONSEJO EDITOR que el Comité estime corresponder.

III.5 -El Autor deberá, de compartir el criterio del Evaluador, proceder a realizar las correcciones, modificaciones y/o sugerencias que este último plantee. En caso de no estar el Autor de acuerdo con dichos cambios y/o sugerencias, podrá solicitar al CONSEJO DE DIRECCIÓN una nueva evaluación con otro especialista, siendo atribución exclusiva y excluyente del CONSEJO DE DIRECCIÓN dar curso al pedido.

III.6 -Aceptado el trabajo para publicación se comunicará al/los autor/es, a efectos de la presentación de la versión final (corregida, si correspondiera) y de acuerdo con las normas que fija la Editorial Universitaria. No se aceptarán nuevas inclusiones, salvo solicitud explícita al CONSEJO DE DIRECCIÓN.

III.7 -Los trabajos originales quedarán en poder del CIDeT, se publiquen o no. ●

