

BECAS DE VERANO 2015

INFORMES

Tomo 2

Instituto Balseiro
Comisión Nacional de Energía Atómica
Universidad Nacional de Cuyo

Marzo 2015

Listado de autores y trabajos

Tomo 1

Daniel Guillermo Actis

Dominios magnéticos en bicapas de FePt/Fe₂₀Ni₈₀

Director: A. Butera (Laboratorio de Resonancias Magnéticas)

Emmanuel Arias

Teleoperación háptica de robots en ambientes simulados

Directores: C. Smitt, C. Trujillo y S. Pedre (Departamento de Robótica)

Juan Santiago Cingolani

Microfabricación y caracterización de dispositivos piezorresistivos (strain gauge) mediante técnicas de litografía ultravioleta en sala limpia

Directores: L. Salazar-Alarcón, E. D. Martínez, J. Azcárate y H. Pastoriza (Laboratorio de Bajas Temperaturas e Instituto de Nanociencia y Nanotecnología)

Lucas Dada

Estudio de Nanopartículas de LiFe_(1-x)Cu_xPO₄ por espectroscopia de impedancia y medidas de transporte eléctrico

Directores: E. Lima Jr. y J. Curiale (Laboratorio de Resonancias Magnéticas) y F. Ruiz y S. Moreno (Departamento Materiales Metálicos y Nanoestructurados)

Juan Francisco Döppler

Almacenamiento de hidrógeno en aleaciones de alta entropía

Directores: F. Castro y G. Urretavizcaya (Departamento Fisicoquímica de Materiales)

Demian Nahuel Goos

Aplicación de neutrografía al estudio de fósiles

Director: J. Marín (Reactor RA-6 / DIFRA)

María Laura Grasso

Preparación de materiales a partir del sistema LiNH₂-MgH₂ y su evaluación como almacenadores de hidrógeno

Directores: G. Amica, F. H. Cova y F. C. Gennari (Departamento Fisicoquímica de Materiales)

Romina Landa

Rotación de dominios magnéticos tipo cintas en películas de Fe_{1-x}Ga_x

Directores: M. Granada y J. Milano (Laboratorio de Resonancias Magnéticas)

Tomo 2

Andrés Eduardo Llacsahuanga Allica

Crecimiento y caracterización de superredes de Nb-B

Directores: A. Sarmiento y D. G. Franco (Laboratorio de Bajas Temperaturas)

Fabián Edgardo López

Daño por fretting en tubos de generadores de vapor de Incoloy 800

Directores: S. Soria y A. Yawny (División Física de Metales)

Julián Medina

Efectos de nano-precipitados coherentes en la estabilidad de fases y superelasticidad en aleaciones con memoria de forma FeMnAlNi

Directores: P. La Roca y M. Sade (División Física de Metales) y A. Baruj (Departamento Fisicoquímica de Materiales)

María Pía Otarola Verón

Microesferas vítreas como agentes portadores de fármacos para el tratamiento de carcinomas hepatocelulares

Director: E. Rivera Figueroa (Departamento Materiales Nucleares)

Natasha Noemí Sanchez Pascal

Estudio microestructural y calorimétrico de intermetálicos de Cu-Al obtenidos por molienda reactiva

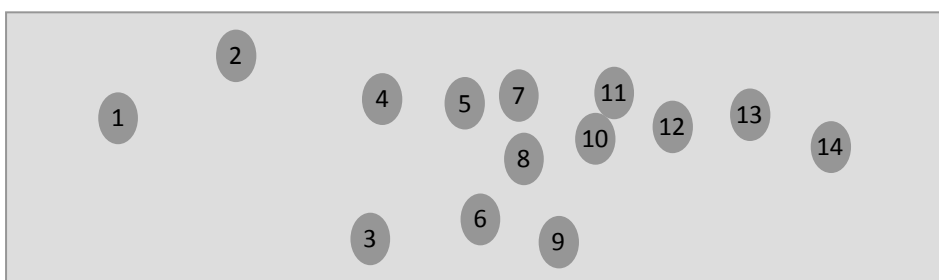
Directores: M. F. Giordana y E. Zelaya (División Física de Metales) y M. Esquivel (Departamento Fisicoquímica de Materiales)

Franco Zanotto

Desarrollo de cermets nanocristalinos mesoporosos para celdas IT-SOFC

Directores: C. M. Chanquía y A. Caneiro (Departamento Caracterización de Materiales)

Participantes de la edición 2015 de las Becas de Verano del Instituto Balseiro



- 1 Natasha Sanchez Pascal (UN del Comahue, Neuquén, Argentina)
- 2 Emmanuel Arias (UN de La Rioja, Argentina)
- 3 Julián Medina (UN del Nordeste, Resistencia , Argentina)
- 4 Daniel Guillermo Actis (UN de La Plata Argentina)
- 5 Romina Landa (U de Buenos Aires, Argentina)
- 6 Demian Nahuel Goos (UN de Rosario, Argentina)
- 7 Lucas Dada (UN de Salta, Argentina)
- 8 María Laura Grasso (UN de Cuyo, Mendoza, Argentina)
- 9 María Pía Otarola Verón (UN de San Juan, Argentina)
- 10 Juan Santiago Cingolani (UN de La Plata Argentina)
- 11 Franco Zanotto (UN de Córdoba, Argentina)
- 12 Juan Francisco Döppler (U de Buenos Aires, Argentina)
- 13 Fabián Edgardo López (UTN, San Rafael, Argentina)
- 14 Andrés Eduardo Llacsahuanga Allcca (UN de Ingeniería, Lima, Perú)

BECAS DE VERANO 2015

INFORME FINAL

Crecimiento y caracterización de superredes de Niobio y Boro

ELABORADO POR:
ANDRÉS EDUARDO LLACSAHUANGA ALLCCA

Mg. Ana Sarmiento
Dr. Diego G. Franco

Bajas Temperaturas
Centro Atómico de Bariloche
Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo
Comisión de Energía Atómica
Argentina



Febrero 2015

Resumen

En el presente trabajo se realizó el crecimiento de superredes de niobio (Nb) y boro (B) sobre substratos monocristalinos de Si (100) por medio de *sputtering*. Se crecieron muestras con espesores de Nb y B de 10 nm repetidos 5 veces (espesor total 100 nm) y 30 nm repetidos 3 veces (espesor total 180 nm). Las muestras fabricadas fueron caracterizadas mediante la técnica de reflectividad de rayos X para obtener información de los espesores, rugosidad y densidad de electrones. También se realizaron litografías (electrónica y óptica) para fabricar dispositivos con el fin de realizar medidas de transporte a bajas temperaturas variando el campo magnético aplicado. Con esta información se pudo caracterizar las propiedades superconductoras de las superredes como la temperatura crítica, el campo magnético crítico y las corrientes críticas.

Palabras Clave: Superred, superconductividad, reflectividad de rayos X, sputtering, litografía

Índice general

Resumen	2
1. Introducción	4
1.1. Motivación	4
1.2. Superredes	5
1.3. Nociones de superconductividad	5
2. Materiales y Métodos	7
2.1. Crecimiento de superredes	7
2.1.1. Litografía con haz de electrones	8
2.1.2. Crecimiento de la superred de Nb y B	9
2.1.3. Fabricación de los contactos usando litografía óptica y <i>sputtering</i>	11
2.2. Caracterización de las superredes	12
2.2.1. Reflectividad de rayos X	12
2.2.2. Medidas de transporte	14
3. Resultados y Discusión	16
3.1. Análisis de datos de reflectividad de rayos X	16
3.2. Medidas de transporte	18
3.2.1. Resistividad vs Temperatura	18
3.2.2. Curvas IV	21
4. Conclusiones	23
Bibliografía	24

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Entre las diferentes técnicas de caracterización de materia condensada se encuentran aquellas basadas en el uso de neutrones. Estos, al ser neutros, poseen una longitud de penetración grande lo que permite el estudio de propiedades volumétricas de los sólidos y además sirven para el estudio de propiedades magnéticas de los materiales por poseer espín [1]. Sin embargo, la detección de neutrones requiere de detectores hechos con materiales que posean gran sección eficaz para la captura de neutrones, por ejemplo ^3He o BF_3 gaseosos que requieren para su funcionamiento alta tensión y su costo es elevado. Como alternativa a estos detectores existen los detectores de borde de transición (TED); en particular, los detectores que usan una transición superconductor para su funcionamiento. En la figura 1.1 se muestra un esquema de este tipo de detectores.

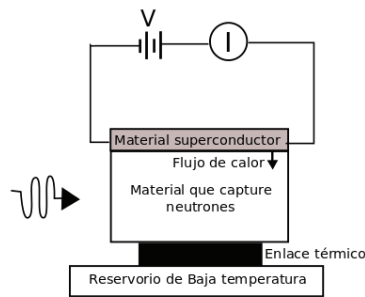


Figura 1.1: Esquema de detector de borde de transición.

El funcionamiento de este tipo de detectores consiste en colocarlos en la situación llamada retroalimentación electro térmica (electrothermal feedback), donde la temperatura se autorregula a un valor que cae por debajo de la transición superconductor y cualquier calentamiento produce la disminución de la corriente que pasa por el superconductor al

producir la transición del estado superconductor (resistencia = 0) al estado normal (resistencia $\neq 0$)[4]. Este cambio puede ser medido para evidenciar la detección de un neutrón si se usa como absorbente algún material que capture neutrones y libere energía térmica que aumente la temperatura del superconductor.

En particular, el niobio como material superconductor y el boro como material que capture electrones son candidatos que podrían formar este tipo de detectores. En este trabajo se estudian las propiedades superconductoras de apilamientos de capas de niobio y boro. Para ello se crecieron superredes hechas de estos materiales usando la técnica de *sputtering* y se caracterizaron usando rayos X y medidas de resistividad a diferentes temperaturas y campos magnéticos aplicados.

1.2. Superredes

Una forma de crecer las películas de Nb y B es apilándolas de forma periódica formando una estructura llamada superred (figura 1.2). El espesor de cada capa está en el orden de los nanómetros y una de las técnicas para fabricar estas estructuras es mediante *sputtering*.

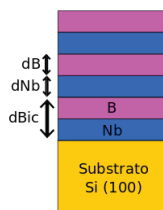


Figura 1.2: Esquema de una superred de Nb y B.

Para caracterizar las interfases entre las distintas capas se usa la técnica de reflectividad de rayos X, con la cual es posible obtener los espesores de las distintas capas. Usando el formalismo de Parrat [3], que implica el ajuste a un modelo, es posible estimar la rugosidad de las interfases y calcular los espesores de cada capa en estructuras formadas por muchas multicapas.

1.3. Nociones de superconductividad

La superconductividad consiste en el fenómeno de resistividad eléctrica nula y la expulsión total del campo magnético del interior del material superconductor (efecto Meissner). Se puede clasificar a los superconductores en dos grupos según su comportamiento en función de la temperatura (T) y campo magnético (H). Estos grupos son los superconductores de

tipo I y de tipo II. Mientras que los superconductores de tipo I presentan un diagrama de fase H,T con dos áreas (estado normal y superconductor), los superconductores de tipo II poseen un diagrama de fase con más estructura. En ellos existe una fase mixta donde hay zonas normales llamadas vórtices y zonas superconductoras alrededor. En la figura 1.3 se muestran estos diagramas de fase.

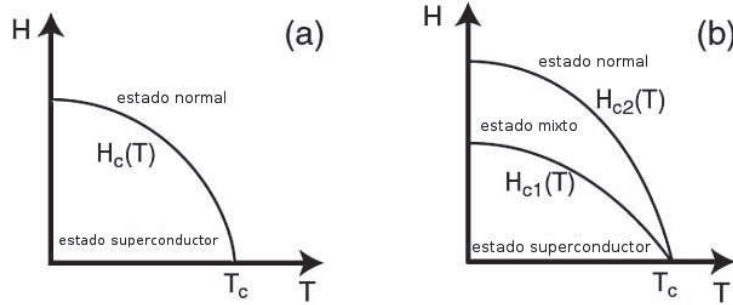


Figura 1.3: Diagrama de fases H,T para superconductores de tipo I (a) y II (b).

En la figura 1.3 (b) se definen los campos críticos H_{c1} (que separa el estado superconductor del estado mixto) y H_{c2} (que separa el estado mixto del estado normal). Si se aplica el campo magnético paralelo a la superficie del superconductor ocurre que el estado superconductor mixto se mantiene hasta campos mayores a H_{c2} y se define un nuevo campo (H_{c3}) que separa el estado normal del estado de superconductividad superficial. Si el espesor del superconductor es menor a la longitud de coherencia del material, se tiene que este nuevo campo magnético crítico posee una dependencia con el espesor del superconductor. A continuación se presentan las ecuaciones que describen la dependencia de los campos críticos H_{c2} y H_{c3} con la temperatura crítica. [2]

$$H_{c2} = \frac{\Phi}{2\pi\xi^2(0)}(1-t), t = T_c(H)/T_c(0) \quad (1.1)$$

$$H_{c3} = \frac{\sqrt{12}\Phi}{2\pi d_s \xi(0)}(1-t)^{1/2}, t = T_c(H)/T_c(0) \quad (1.2)$$

En las ecuaciones mostradas Φ es el cuanto de flujo, ξ es la longitud de coherencia y d_s es el espesor de la película superconductora.

Capítulo 2

Materiales y Métodos

En este capítulo se describen los equipos, técnicas y procedimientos que se usaron para el crecimiento de las superredes y su posterior caracterización. El capítulo se divide en 2 secciones, una concerniente al crecimiento por *sputtering* y preparación de las muestras con litografía de electrones y óptica y otra concerniente con la caracterización mediante reflectividad de rayos X y medidas de transporte.

2.1. Crecimiento de superredes

Se crecieron 2 tipos de muestras, el primer tipo corresponde a una superred con capas de niobio y boro de 10 nm de espesor cada una, repetidas 5 veces. El segundo consiste de 3 repeticiones de capas de niobio y boro de 30 nm de espesor cada una. Para las mediciones de transporte se prepararon muestras con la geometría mostrada en la figura 2.1. Para ello se procesó una muestra de cada tipo con litografía de electrones y óptica. El procedimiento para fabricar el dispositivo consistió del uso de 3 técnicas:

1. Litografía con haz de electrones para las estructuras más pequeñas del dispositivo

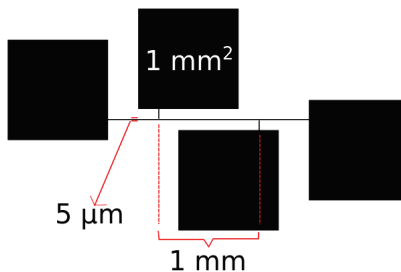


Figura 2.1: Geometría del dispositivo.

(camino de $5 \mu\text{m}$).

2. Crecimiento de las superredes mediante *sputtering*.
3. Litografía óptica para las estructuras más grandes (los contactos).
4. *Sputtering* de Au/Cu para formar los contactos.

2.1.1. Litografía con haz de electrones

Antes de realizar la litografía se limpió los substratos de Si (100) colocándolos en distintos solventes y sometiéndolos a ultrasonido por unos minutos. Se usó tolueno, acetona y alcohol isopropílico. El procedimiento para realizar la litografía con haz de electrones fue el siguiente:

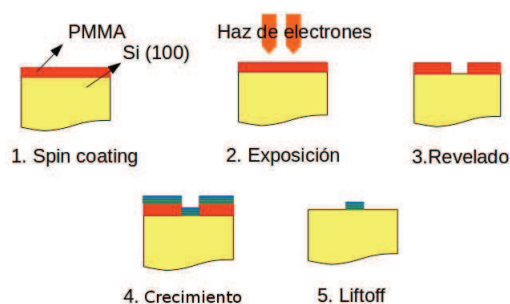


Figura 2.2: Pasos para litografía con haz de electrones.

1. Se depositó una capa de resina positiva (PMMA) en el sustrato (*spin coating*). El procedimiento consistió en someter por 50 segundos al sustrato a 3500 RPM tras colocarle unas gotas de resina. Inmediatamente, para la fijación de la resina, se colocó la muestra a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 minutos.
2. Se usó el SEM (scanning electron microscope) para realizar la escritura del patrón que se desea con un haz de electrones (exposición). En este caso se dibujaron los caminos de $5 \mu\text{m}$ de ancho. Se hizo uso del programa NPGS (Nanometer Pattern Generation System) para cargar el patrón que se quería escribir y realizar la escritura. Para poder calibrar el enfocado del haz se realizaron pequeños rayones en las esquinas de las muestras antes de colocarlas en el SEM, estos rayones generaron pequeñas partículas en la superficie de la muestra que al ser enfocadas en distintos puntos definieron el plano de la muestra.
3. Se reveló la muestra en una solución de MIBK por 70 segundos y finalmente se enjuagó la muestra en isopropanol (revelado).

4. Crecimiento de la superred sobre un sustrato previamente revelado.
5. Liftoff de la resina colocando la muestra en acetona unas horas. De este modo queda sólo superred con la geometría deseada.

2.1.2. Crecimiento de la superred de Nb y B

Para realizar el crecimiento de las capas de Nb y B se usó la técnica de *sputtering*. Esta consiste en colocar el material que se desea depositar en un cátodo llamado blanco en una cámara con una atmósfera de argón y el sustrato cerca a éste como lo muestra la figura 2.3. El cátodo es sometido a una tensión negativa suficiente para ionizar el argón, el cual impacta con el blanco provocando que átomos del mismo sean expelidos al sustrato. Estos átomos se condensan y forman una película delgada del material. La máquina de

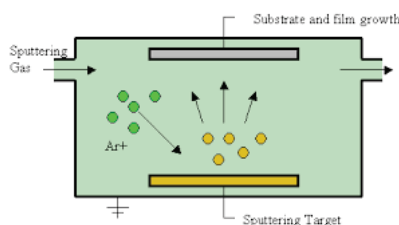
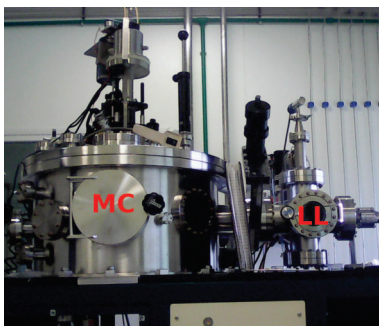
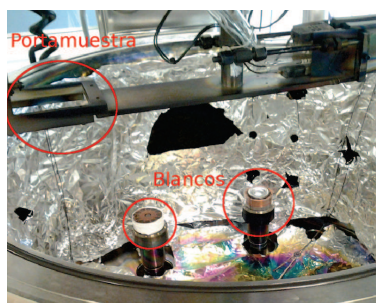


Figura 2.3: Diagrama simplificado de una cámara de *sputtering*.

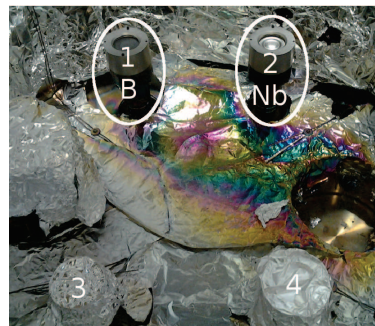
sputtering utilizada se muestra en la figura 2.4a, esta consiste de dos cámaras conectadas: la cámara principal (MC) y la cámara *loadlock* (LL). Esta última es la cámara por donde se coloca la muestra para luego introducirla al portamuestra (mostrado en 2.4b) empujando un brazo de metal. En la cámara principal se encuentran ubicados los cañones con los blancos (figura 2.4c). Para el funcionamiento de la máquina se debe hacer alto vacío



(a) Máquina de *sputtering* usada.



(b) Portamuestras y blancos dentro de la cámara principal.



(c) Interior de la Cámara Principal.

Figura 2.4: Máquina de *sputtering* e interior.

en las cámaras y para ello se usan bombas de vacío mecánicas y turbomoleculares. Un

diagrama simplificado de las conexiones a las bombas de vacío se muestra en la figura 2.5. En la figura se destaca la válvula VAT que controla la presión de la cámara principal con un sistema de control de posición o presión. Con las bombas en funcionamiento se puede llegar a presiones del orden de 10^{-7} Torr. Es conveniente mantener un buen vacío en la cámara principal antes del crecimiento para limpiar la cámara de posibles contaminantes.

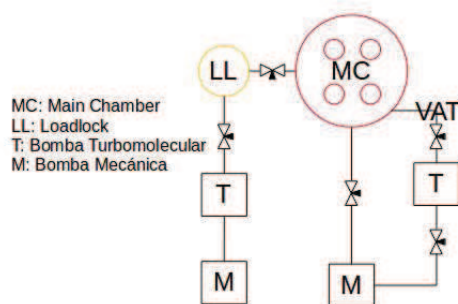


Figura 2.5: Diagrama de las conexiones de las bombas de vacío a la máquina de *sputtering*.

Lo primero que se hizo fue cambiar los blancos en la máquina de *sputtering* a blancos de Nb y B y se pegó las muestras litografiadas en un botón usando pintura de plata (figura 2.6). Luego se realizó vacío en las cámaras, prendiendo primero las bombas mecánicas hasta lograr una presión del orden de 1 Torr o menos para luego encender las bombas turbomoleculares que logran el alto vacío. Se dejó el equipo haciendo vacío por unas ho-

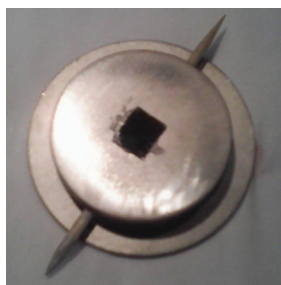


Figura 2.6: Muestra pegada a un botón.

ras tras lo cual se procedió a introducir la muestra a través de la cámara *loadlock* que debió ventearse para colocar la muestra en un brazo metálico. Tras volver a someter a la cámara a vacío se procedió a cerrar la válvula VAT (que desconecta la bomba turbomolecular de la cámara) para dejar que la cámara principal aumente su presión a una presión del mismo orden que hay en la cámara *loadlock*. A continuación se abrió la válvula que conecta las cámaras y se empujó el brazo metálico para colocar el botón al portamuestra en la cámara principal. Con la muestra en la cámara principal se preparó la atmósfera de

Cuadro 2.1: Parámetros para el crecimiento de superredes

Muestra	t Nb (s)	t B (s)	d Nb = d B (nm)	P Nb (W)	P B (W)	Repeticiones
SR17	8	378	10	100	20	5
SR18	23	1135	30	100	20	3

Argón a una presión de 10 mTorr y se procedió a prender los blancos. Cabe destacar que se usó una fuente DC para encender el blanco de Nb y una fuente RF para encender el blanco de B debido a que el blanco de boro no es buen conductor y termina cargándose eléctricamente si se usa una fuente DC. Tras el encendido de los blancos se encendió el motor que actúa para rotar el portamuestras y el *encoder* del mismo. Con la computadora se programó los movimientos del portamuestras de tal forma que este se ubique repetidamente sobre los blancos el tiempo suficiente para crecer las superredes con los espesores deseados. En la tabla 2.1 se muestran los parámetros usados para crecer los dos tipos de superredes. Tras el crecimiento de las multicapas se procedió a sacar las muestras y observarlas en el microscopio (figura 2.7). De este modo se verificó que el dispositivo haya crecido de forma correcta. Finalmente se realizó el liftoff en acetona.

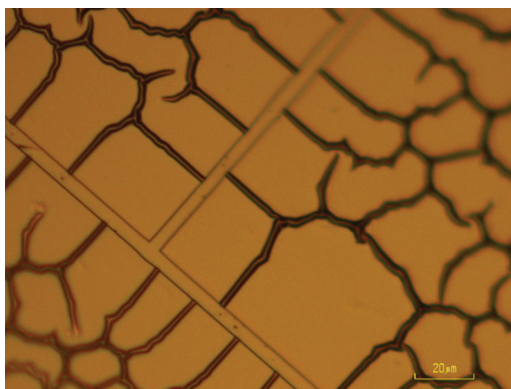


Figura 2.7: Muestra después del crecimiento de la superred, se observa una estructura de granos fuera del camino litografiado.

2.1.3. Fabricación de los contactos usando litografía óptica y *sputtering*

Para depositar los contactos de Au/Cu se usó litografía óptica. Para ello se imprimió una máscara en una hoja transparente con el arreglo de los cuadrados de 1 mm^2 . De forma parecida a la litografía con haz de electrones se realizó lo siguiente:

1. Usando *spin coating* se depositó una película de una resina positiva (μposit), se sometió a la muestra a 5500 RPM por 35 segundos y luego se mantuvo a 95°C por

- 3 minutos.
2. Se usó el equipo de litografía óptica para alinear la máscara impresa con la muestra.
 3. Se irradió con luz por 4 segundos y se prosiguió con el revelado en AZ400k por 45 segundos.
 4. Finalmente, se depositó una aleación de Au/Cu sobre la muestra litografiada usando una máquina de *sputtering* y se realizó el liftoff en acetona.

2.2. Caracterización de las superredes

La caracterización de las superredes se hizo usando reflectividad de rayos X de donde se obtuvo información de los espesores de las capas de Nb y B. Además, con las mediciones de transporte eléctrico a distintas temperaturas y campos magnéticos aplicados se estudió las propiedades superconductoras de las superredes.

2.2.1. Reflectividad de rayos X

Se usó un difractómetro de rayos X de marca Philips que operó a 40 kV con una corriente de 30 mA. Se realizaron barridos a bajo ángulo de 2θ , entre 0.5° y 5° . Un diagrama simplificado se muestra en la figura 2.8. El difractómetro realiza un barrido simétrico de

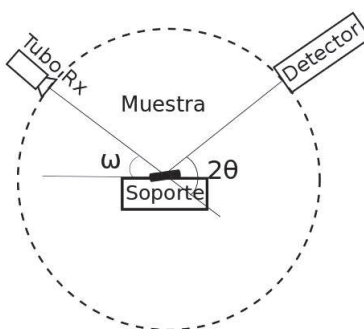


Figura 2.8: Diagrama del difractómetro de rayos X.

los ángulos ω y 2θ de tal forma que si las superficies de la muestra y el soporte están alineados el haz de rayos X es reflejado y detectado correctamente. Si no hay una buena alineación el detector no recibirá el haz reflejado y la señal será pobre o nula. Para corregir esto se realizaron curvas de hamacado, es decir, se fijó el detector a un ángulo de $2\theta = 2^\circ$ y se giró ω desde 0° a 2° . En caso de una perfecta alineación se debería ver un pico de

intensidad para $\omega = 1^\circ$, en caso contrario se vería el pico desplazado y se tendría que hacer el barrido simétrico con un *offset* correspondiente al desplazamiento del pico. En la figura 2.9 se muestra la curva de hamacado que se hizo para alinear la muestra SR17 y se observa que hay un *offset* de 0.032° . Se debe mencionar que las muestras usadas para

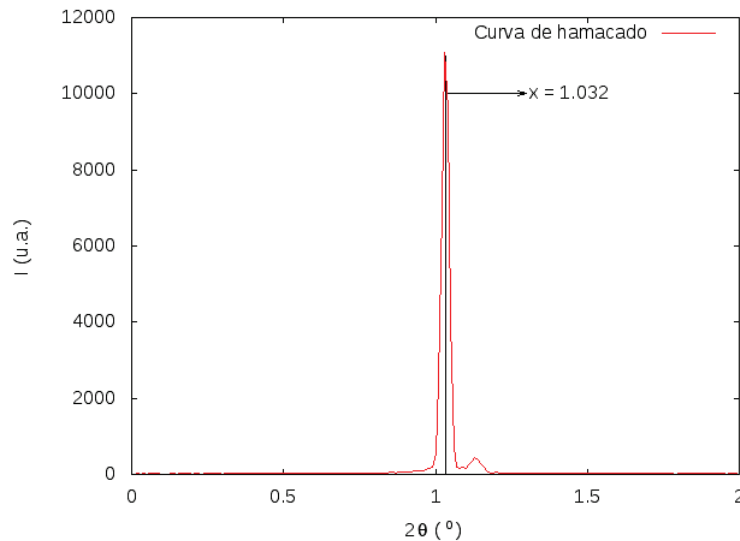
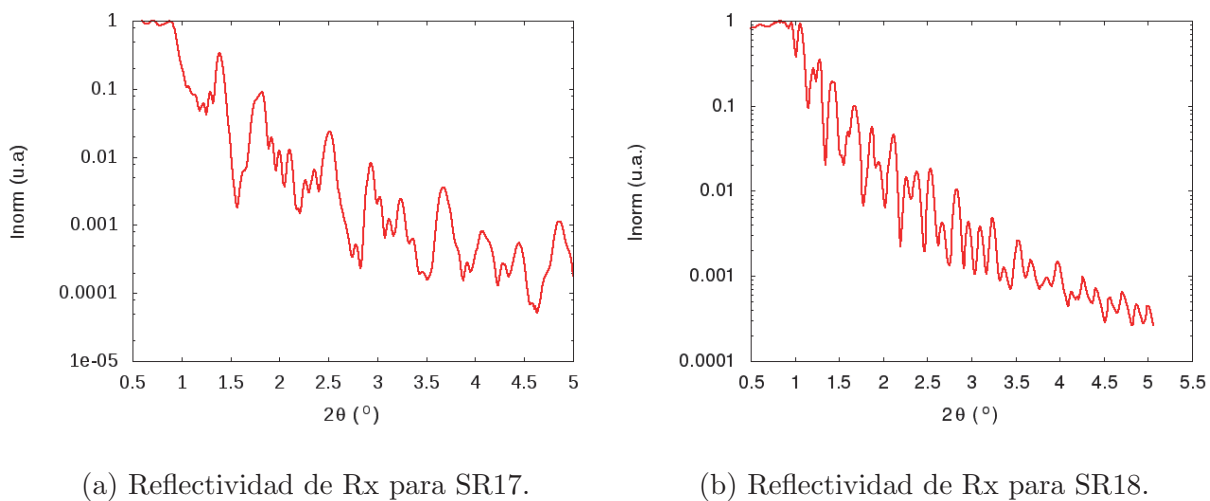


Figura 2.9: Curva de hamacado para la alineación de la muestra.

este ensayo fueron crecidos sobre sustratos limpios. Esto se debe a que se requiere de una buena área de superred para poder observar una señal de reflectividad correspondiente a la superred y esto no se obtiene con la geometría de la figura 2.1 por ser demasiado pequeña.



(a) Reflectividad de Rx para SR17.

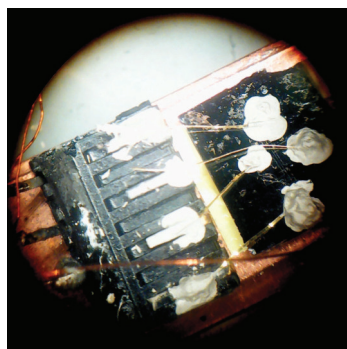
(b) Reflectividad de Rx para SR18.

Figura 2.10: Curvas de Intensidad vs 2θ para las superredes.

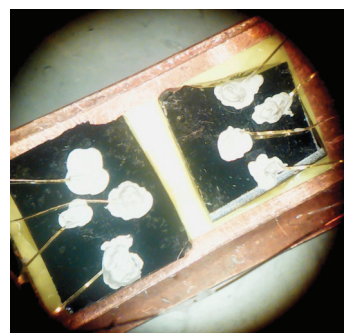
En las figuras 2.10a y 2.10b se muestran los perfiles de reflectividad de rayos X obtenidos.

2.2.2. Medidas de transporte

Se realizaron medidas de resistencia variando la temperatura y el campo magnético aplicado de forma perpendicular y paralelo a la superficie de la muestra. Para ello se fijaron con grasa las muestras al portamuestras del crióstato y se soldó con pintura de plata cintas delgadas de oro a los contactos de Au/Cu de las muestras. En la figuras 2.11a y 2.11b se observan las muestras montadas y soldadas.



(a) Muestra soldada con pintura de plata.



(b) Muestras montadas y soldadas.

Figura 2.11: Imágenes del portamuestra y las muestras montadas en el mismo.

Tras montar el portamuestra en el crióstato se hicieron las conexiones para realizar las medidas a cuatro puntas. Se conectaron dos contactos a una fuente de corriente programable y se conectaron los otros dos contactos a un voltímetro. En la figura 2.12 se muestra el equipo usado, el cual posee dos grandes bobinas separadas entre las cuales se coloca el crióstato con la muestra. Estas bobinas fueron las que generaron el campo magnético y la intensidad del campo se reguló con la cantidad de corriente dada a las bobinas (0 A a 70 A). El campo magnético fue medido usando una sonda Hall de 3 ejes.

Para empezar las mediciones se prosiguió a bajar la temperatura de las muestras. Para ello se realizó vacío y se prendió el criogenerador. Con la temperatura suficientemente baja ($\approx 3\text{K}$) se empezó a medir la dependencia de la resistencia con la temperatura. Para medir resistencia se sometió a las muestras a una corriente de $1\ \mu\text{A}$ que es menor a la corriente crítica. Se repitieron las medidas aplicando diferentes campos magnéticos, para ello, se prendió la fuente que alimentaba a las bobinas asegurándonos de haber abierto la válvula del agua que refrigerará la bobina. Se hicieron medidas con el campo perpendicular a la muestra y también se alineó la superficie de la muestra con el campo y se midieron curvas de resistencia vs. temperatura con el campo magnético paralelo a la superficie de la muestra.

Finalmente se realizaron medidas de corriente vs voltaje (curvas IV) para poder hallar la corriente crítica de las muestras a distintos campos magnéticos aplicados y a diferentes



Figura 2.12: Equipo para mediciones de Resistencia a distintas temperaturas y campos magnéticos aplicados.

temperaturas.

Se debe mencionar que toda la interfaz para realizar los experimentos consistía de programas en LabView configurados para comunicarse con los distintos voltímetros, fuentes de corriente, medidores de temperatura, calentadores, etc.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

Con los métodos descritos en el capítulo anterior se obtuvieron los datos para distintas pruebas, a continuación se presentan los resultados del análisis de los datos de reflectividad de rayos X y medidas de transporte (resistividad vs temperatura y curvas IV).

3.1. Análisis de datos de reflectividad de rayos X

Para el análisis de los datos se usó el software Parrat32. Con este software se ajustó los datos a un modelo que toma como parámetros de ajuste los espesores de las capas, la longitud de densidad de *scattering* real e imaginaria (ρ y $\text{Im}(\rho)$), y la rugosidad (σ) de cada capa. ρ e $\text{Im}(\rho)$ están relacionados con la densidad electrónica del material y también se puede calcular a partir de ellos el valor de δ y β que representan las desviaciones real e imaginaria del índice de refracción del material (ver ecuación 3.1).

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (3.1)$$

En la figura 3.1 se muestra la curva experimental y la curva de ajuste y en la tabla 3.1 se muestran los parámetros ajustados con el software para el perfil de reflectividad de rayos X de la muestra SR17.

También se usó la ecuación de Bragg modificada por la ley de Snell (ecuación 3.2) para

Cuadro 3.1: Resultados del ajuste usando Parrat32 para la muestra SR17

Capa	D (Å)	ρ (Å ⁻²)	$\text{Im}(\rho)$ (Å ⁻²)	σ (Å ⁻¹)
Nb	136.37	9.193E-5	1.011E-5	0
B	84.43	3.327E-5	1.986E-5	3.6
Sustrato	Inf	1.214E-5	4.608E-5	0

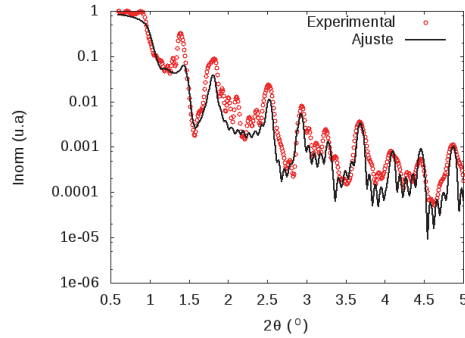


Figura 3.1: Perfil de reflectividad para la muestra SR17 y ajuste hecho con el software Parrat32.

estimar el espesor de las capas para el perfil de reflectividad de la muestra SR18.

$$q_m^2 = 2\delta\left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 + (m + \Delta m)^2\left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 \quad (3.2)$$

Donde $q_m = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, m es el orden del máximo o mínimo, Δm es 1/2 o 0 para máximos o mínimos respectivamente, d es el espesor de la capa y λ corresponde al valor de $\text{CuK}\alpha_1$ que es igual a 1.54056 \AA .

El espesor de la muestra SR18 se halló de la pendiente obtenida al ajustar una recta a la gráfica q_m^2 vs. $(m + \Delta m)^2$. En la figura 3.2 se muestra el perfil de reflectividad de rayos X de la muestra SR18 y el resultado del ajuste. Se obtuvo el siguiente valor para el espesor de la capa:

$$d = 548,88 \text{ \AA} \quad (3.3)$$

Este valor es cercano al espesor de la bicapa Nb-B para la muestra SR18 (600 \AA).

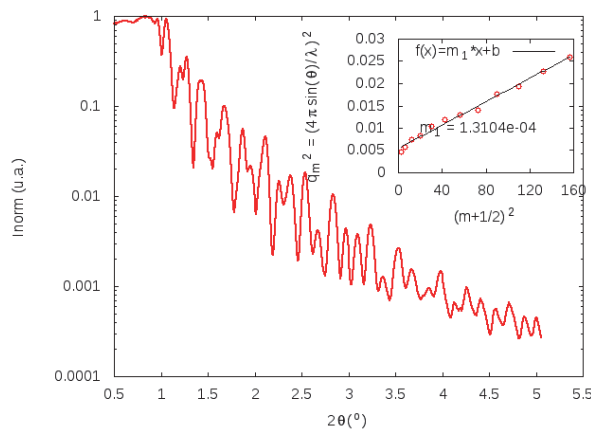


Figura 3.2: Perfil de reflectividad para la muestra SR18 y ajuste a la gráfica q_m^2 vs $(m + \Delta m)^2$.

Cuadro 3.2: Dimensiones de los dispositivos fabricados con litografía

Muestra	Ancho	Largo	Espesor
SR17	5 μm	1 mm	100 nm
SR18	5 μm	1 mm	180 nm

Los resultados para la muestra SR17 mostrados en la tabla 3.1 nos indican que los espesores de Nb son mayores a los nominales (10 nm) y los espesores de B son menores a los nominales (10 nm). Además, los datos para las rugosidades indican que solamente la capa de B presentaría imperfecciones.

El ajuste se podría mejorar si se añadiese una capa de SiO_2 que tome en cuenta la oxidación natural del Si, sin embargo el número de parámetros aumenta y hace que el trabajo de ajuste sea más tedioso y más propenso a estancarse en mínimos locales.

3.2. Medidas de transporte

Se presentan los resultados de las mediciones descritas en el capítulo anterior. Se midieron resistencias y corrientes pero al haber fabricado el dispositivo con litografía, se conoce la geometría del mismo y por tanto se puede tener el valor de la resistividad y densidad de corriente. Los parámetros geométricos se encuentran en la tabla 3.2

3.2.1. Resistividad vs Temperatura

En la figura 3.3 se muestran los perfiles de Resistividad vs. Temperatura con distintos campos aplicados perpendicularmente a la muestra y paralelamente al plano de la muestra. De estas gráficas se pudo definir la temperatura crítica. El criterio tomado fue ajustar rectas a los datos en la zona de cambio abrupto de resistividad y en la zona de resistividad del estado normal. La componente x de la intersección de las rectas se tomó como la Temperatura crítica. Es claro que esto es posible para los datos de la muestra SR17, donde la transición es abrupta. Sin embargo, para la muestra SR18 se tiene que los perfiles de resistividad presentan estructura. Aún así, se pudo definir una recta en la caída abrupta, pero no con todos los datos. De esta forma se construyeron las gráficas de Temperatura crítica vs campo magnético aplicado mostrados en la figura 3.4.

Según [2] la variación de H_{c2} (el campo magnético crítico del superconductor) con la temperatura (normalizada con el valor de T_c a campo magnético cero) es lineal y está dada por la ecuación 3.4, mientras que la variación de H_{c3} (campo magnético crítico para superconductividad superficial) con la temperatura crítica está dada por la ecuación 3.5. De esta forma se puede ajustar los datos con estas ecuaciones y obtener la longitud de

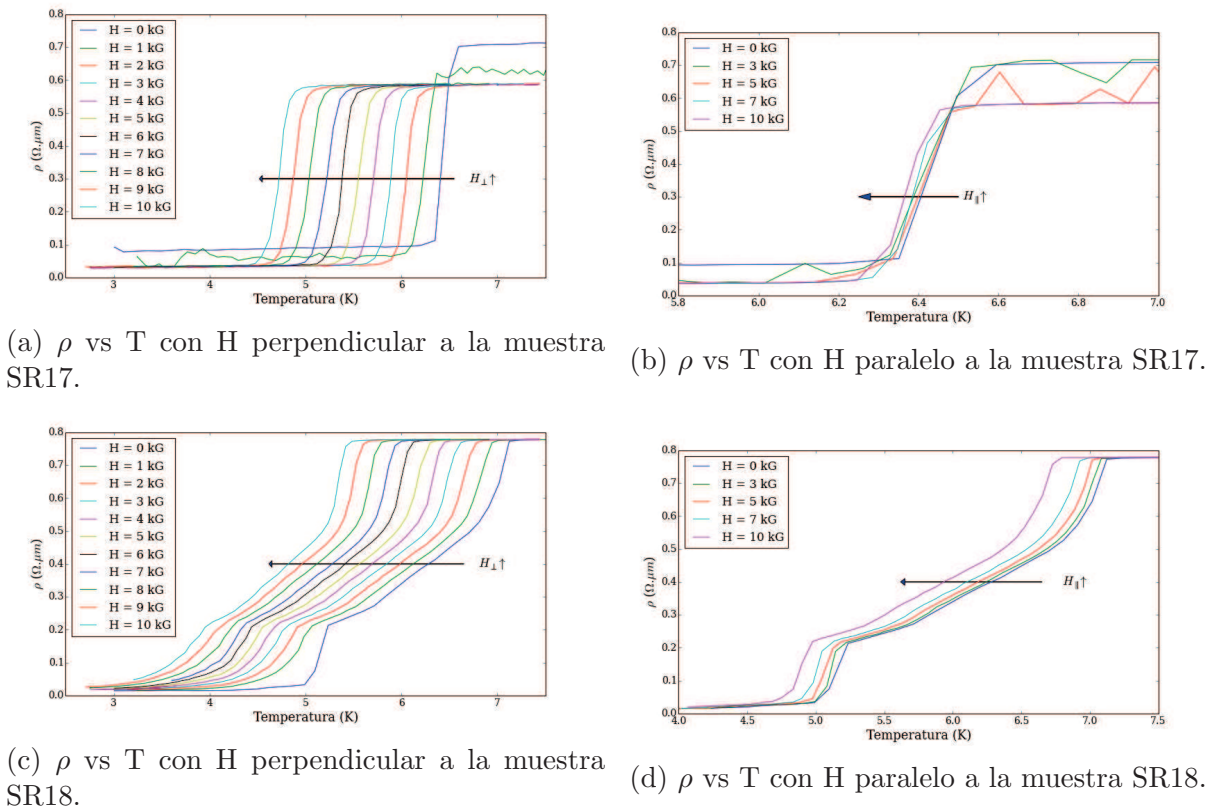


Figura 3.3: Resistividad vs Temperatura para las muestras SR17 y SR18 con campo magnético aplicado.

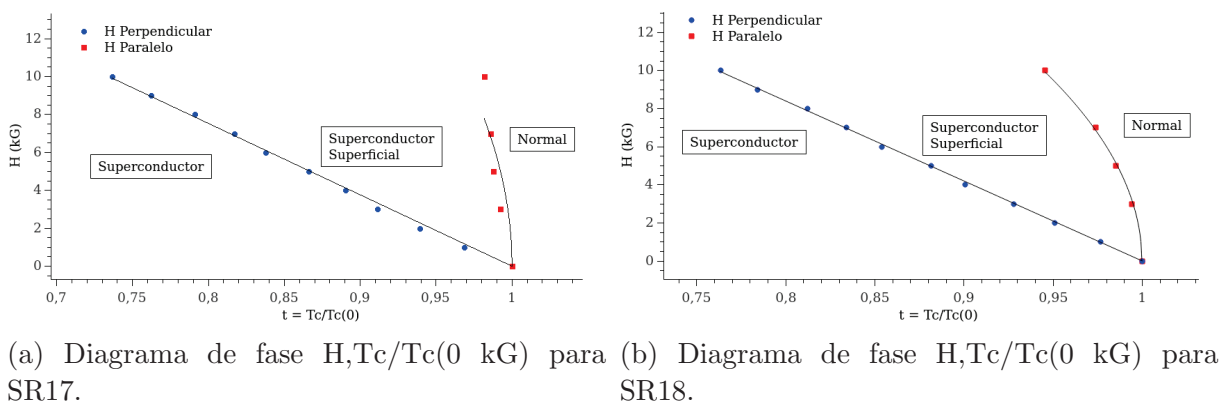


Figura 3.4: Diagramas de fase H, T para las muestras SR17 y SR18.

coherencia $\xi(0)$ y el espesor de la capa superconductora d_s .

$$H_{c2} = H_{\perp} = \frac{\Phi}{2\pi\xi^2(0)}(1-t) \quad (3.4)$$

$$H_{c3} = H_{\parallel} = \frac{\sqrt{12}\Phi}{2\pi d_s \xi(0)}(1-t)^{1/2} \quad (3.5)$$

El resultado del ajuste se muestra en la tabla 3.3 Se obtuvo entonces que la longitud de

Cuadro 3.3: Resultado del ajuste de datos con las ecuaciones 3.4 y 3.5

Muestra	$\xi(0)$ (nm)	d_s (nm)
SR17	9.351	21.536
SR18	8.858	30.294

coherencia para ambas muestras es muy parecida y se encuentra en el orden de la longitud de coherencia del Nb puro ($\xi(0) = 38$ nm). Además se obtuvo que el espesor de la película superconductora en la muestra SR17 es casi el doble del espesor de la capa de Nb (10 nm) y en la muestra SR18 el espesor de la película superconductora coincide con el espesor de las capas de Nb. Esto último nos indicaría que las capas de Nb no se acoplan y actúan de forma independiente.

El hecho de obtener un espesor de la película superconductora distinto al de la capa de Nb en la muestra SR17 como ocurrió con la muestra SR18 podría deberse a la poca cantidad de datos obtenidos para poder ajustar una buena recta en la caída abrupta del perfil de resistividad vs temperatura.

Se debe notar que en las figuras 3.3 se observa claramente un cambio abrupto en la resistividad para algún valor de temperatura que asociamos a la transición superconductora. Sin embargo, el valor de la resistividad no es nula después de esta transición. Para la muestra SR17, a campo magnético nulo, la resistencia en el estado superconductor es de aproximadamente 170 Ω y en el estado normal es de aproximadamente 1400 Ω (Dando una resistividad de 0.7 $\mu\Omega.m$). Una posible explicación de esta resistencia es que existan partes del camino de la superred en estado normal debido a imperfecciones al fabricarlas. Asumiendo una resistividad de estas partes del camino igual a la resistividad en estado normal calculada de los datos. Se tendría que al menos 121 μm del camino debería estar en estado normal. Esto representa el 12 % del camino. En el caso de la muestra SR18 donde se tiene una resistencia de 20 Ω en el estado superconductor y una resistencia de 860 Ω en el estado normal (correspondiente a 0.77 $\mu\Omega.m$). Se tendría que una longitud de 23.2 μm del camino debería estar en estado normal (0.23 % del camino total).

3.2.2. Curvas IV

A continuación se presentan los resultados de las mediciones de curvas IV (figura 3.5 y figura 3.6). Con los datos se hallan las densidades de corriente críticas usando un criterio parecido al usado al hallar las temperaturas críticas descrito anteriormente.

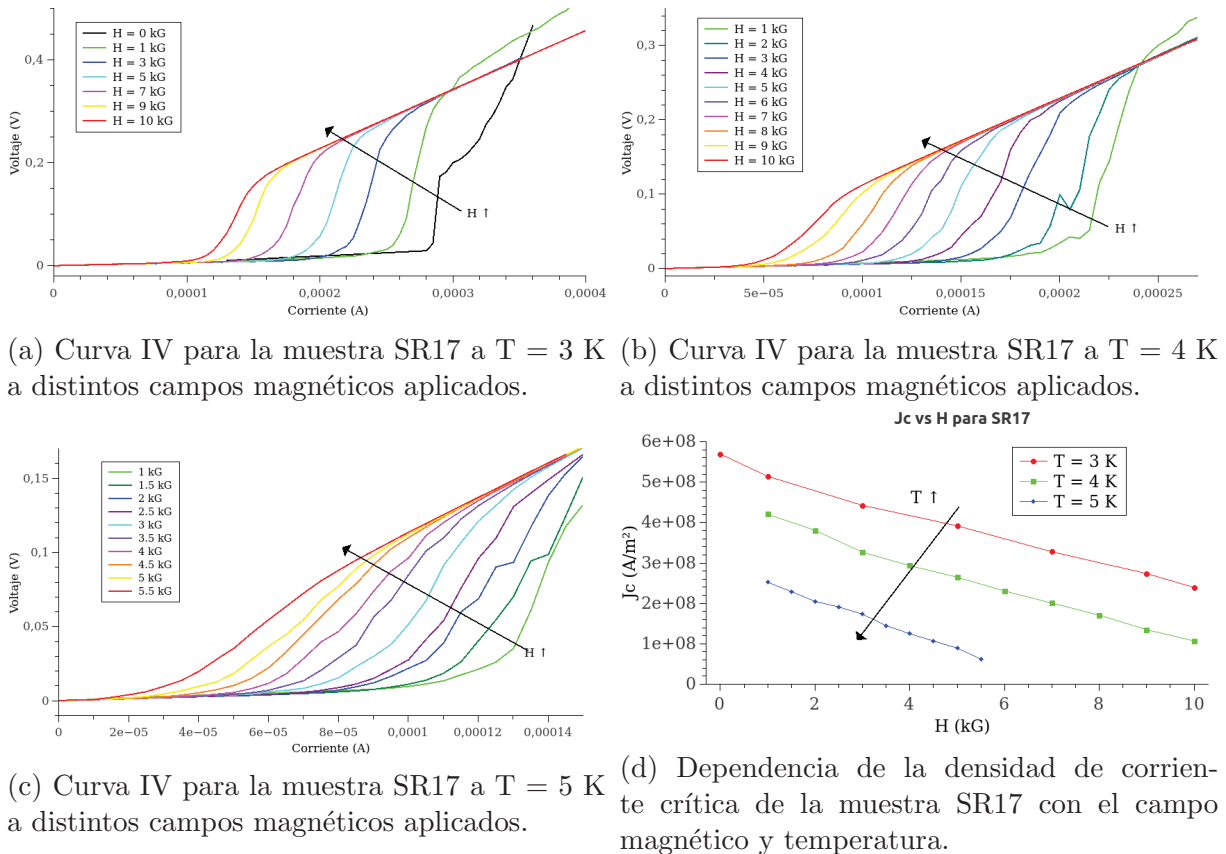
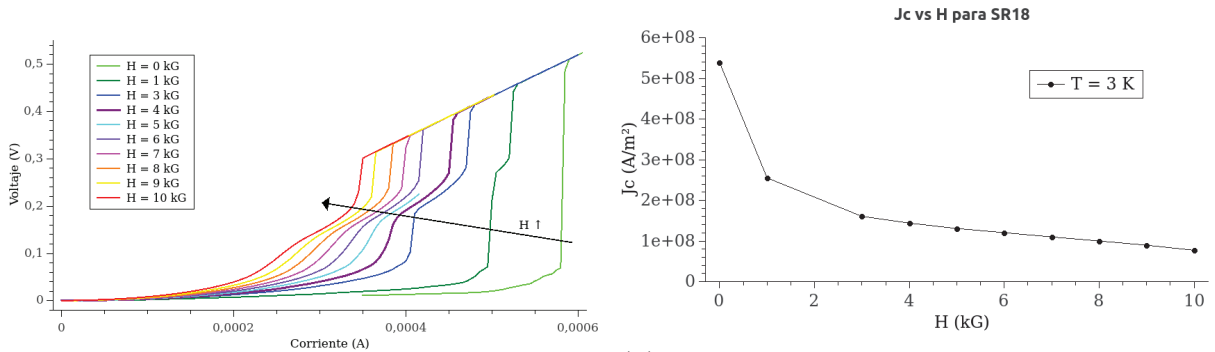


Figura 3.5: Curvas IV para la muestra SR17 variando el campo magnético aplicado a distintas temperaturas y dependencia de J_c con el campo magnético y temperatura.

Se observa el mismo comportamiento de la densidad de corriente crítica al variar el campo magnético para ambas muestras: esta disminuye al aumentar el campo. Además la densidad de corriente crítica de la muestra SR17 disminuye al aumentar la temperatura como lo evidencia la figura 3.5d. No se logró hacer medidas a distintas temperaturas para la muestra SR18, pues presentaba un comportamiento óhmico para temperaturas mayores a 3 K, esto está de acuerdo con las mediciones de resistividad vs temperatura (figura 3.3c), que indican que para campos distintos de 1 kGa y temperaturas mayores a 4 K se tiene que la resistividad no alcanza un valor constante o nulo, sino que sigue decreciendo. Se pudo observar en las curvas IV de ambas muestras la resistencia del estado normal. Esto podría significar que la muestra se calentó y elevó su temperatura alterando la curva IV.

Para evitar esto se propone realizar mediciones con pulsos de corriente de corta duración. De esta forma se podría evitar el efecto del calentamiento y verificar si las densidades de corrientes críticas fueron afectadas por el efecto del calentamiento.



(a) Curva IV para la muestra SR18 a $T = 3$ K a distintos campos magnéticos aplicados (b) Dependencia de la densidad de corriente crítica de la muestra SR18 con el campo magnético a $T = 3$ K

Figura 3.6: Curva IV para la muestra SR18 y dependencia de J_c con el campo magnético aplicado

Se observa que así como el perfil de resistividad vs. temperatura de la muestra SR18 presenta una estructura y lo que parece una doble transición, las curvas IV medidas (ver figura 3.6a) poseen estructura también.

Capítulo 4

Conclusiones

- Se fabricaron exitosamente superredes de Nb-B mediante sputtering con una geometría deseada usando litografía electrónica y óptica.
- Los espesores de las capas de niobio y boro fueron verificados mediante Reflectividad de rayos X. Mediante un ajuste se logró obtener información de la rugosidad (σ) y longitud de densidad de scattering (ρ). Para la muestra SR17 se ajustó un espesor de Nb de 13.6 nm y un espesor de B de 8.44 nm. Usando la ecuación de Bragg modificada se estimó un espesor de capa para la muestra SR18 (54.88 nm) que coincidió aproximadamente con el espesor de la bicapa Nb-B (60 nm).
- Para la superred SR17 (Nb 10nm/B 10nm)x5 se obtuvo una T_c de 6.57 K y para SR18 (Nb 30nm/B 30nm)x3 una T_c de 7.12 K, indicando que la T_c aumenta con el espesor de Nb depositado.
- Se midió la dependencia de la T_c con el campo magnético aplicado y se construyeron los diagramas de fase H_c vs $T_c/T_c(0 \text{ KG})$ de los cuales fue posible usar los datos para hallar la longitud de coherencia $\xi(0)$ y espesor de la película superconductora (d_s). Se obtuvo longitudes de coherencia parecidas para ambas muestras y del orden de la longitud de coherencia del Nb puro. En cuanto a los espesores de las películas superconductoras, se halló que para la muestra SR17 este era aproximadamente el doble del espesor de la capa de Nb (10 nm) y para la muestra el espesor de la película superconductora coincidió con el espesor del Nb depositado.
- Finalmente se midieron las corrientes críticas de las muestras y su dependencia con un campo magnético aplicado y temperatura. Para ambas muestras se halló que la densidad de corriente crítica disminuía con el aumento de la temperatura y el aumento del campo magnético aplicado.

Bibliografía

- [1] E. Benatti. *Films de MgB₂: Posibilidad de uso como detector de neutrones*. Proyecto Fin de Carrera, Instituto Balseiro, 2012.
- [2] J. Guimpel. *Efectos de tamaño en superconductores inhomogéneos*. Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, 1987.
- [3] Feng Huang. *X-ray Reflectivity Studies of Thin Film*. University of Alabama, 2005.
- [4] G.F. Knoll. *Radiation Detection and Measurement*. Wiley, 2000.



Crecimiento y caracterización de superredes de Nb-B

Andrés E. Llacsahuanga¹, Ana Sarmiento², Diego G. Franco²

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú

²Centro Atómico de Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina
e-mail: aellacs@gmail.com, diego.g.franco@cab.cnea.gov.ar



Resumen

Con el fin de estudiar un posible Detector de Borde de Transición para detectar neutrones se fabricaron superredes hechas de niobio (Nb) y boro (B), siendo el B el material que captura neutrones y el Nb el material que posee una transición superconductor. Se realizó el crecimiento de estas superredes en un sustrato por medio de *magnetron sputtering*. Las muestras fabricadas fueron caracterizadas mediante la técnica de reflectividad de rayos X para obtener información de los espesores de las capas. También se usaron técnicas litográficas para generar un dispositivo para caracterizar las propiedades superconductoras de los mismos mediante medidas de transporte a bajas temperaturas.

Crecimiento de las superredes

Para el crecimiento de las capas delgadas de Nb y B se hace uso de la técnica de *sputtering*, que consiste en colocar un blanco del material a depositar a una tensión negativa suficiente en una atmósfera de Ar. Los átomos de Ar se ionizan y son atraídos al blanco donde impactan y producen que el blanco libere sus átomos que terminan depositándose en algún sustrato colocado encima del blanco (figura 1). Se usó 10 mTorr de presión de Ar y un sustrato monocristalino de Si (100).

Muestra	tNb (s)	tB (s)	dNb = dB (nm)	Repeticiones
SR17	8	378	10	5
SR18	23	1135	30	3

Tabla 1: Parámetros para la deposición de las superredes usando *sputtering*

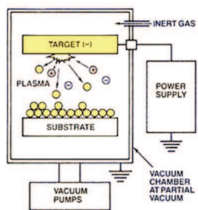


Figura 1. Diagrama de máquina de *sputtering*

Se crecieron dos tipos de superred: **SR17 (Nb 10nm/B 10nm)x5** y **SR18 (Nb 30nm/B 30nm)x3**

Los parámetros de crecimiento están indicados en la Tabla 1. Los tiempos de crecimientos fueron calculados usando las siguientes tasas de crecimiento:

$$t_{crec} = \begin{cases} Nb: & 1.57 \text{ nm/s} \\ B: & 2.64 \cdot 10^{-2} \text{ nm/s} \end{cases}$$

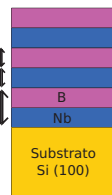


Fig 2. Superred

Reflectividad de Rayos X

Se obtuvo información sobre el espesor de las capas de Nb y B midiendo el perfil de reflectividad de rayos X. A la muestra SR17 se le ajustó una curva usando el programa Parrat32 de donde se obtuvo información de los espesores, rugosidad y longitud de densidad de scattering.

Capa	D (Å)	Rho (Å ⁻²)	Im(Rho) (Å ⁻²)	Sigma (Å ⁻¹)
Nb	136.37	9.193E-5	1.011E-5	0
B	84.43	3.327E-5	1.986E-5	3.6
Sustrato	Inf	1.214E-5	4.608E-5	0

Tabla 2. Resultado del ajuste con el software Parrat32

Donde se tiene que el índice de refracción:

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

$$\rho \propto \delta \quad \& \quad \text{Im}(\rho) \propto \beta$$

En el caso de SR18 usando la ecuación de Bragg modificada por la ley de Snell (ecuación 1) [1] se puede estimar el valor del espesor de las películas delgadas de Nb y B de la pendiente de graficar q_m^{-2} vs $(m+\Delta m)^2$

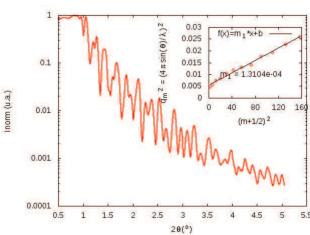


Figura 4. Datos de reflectividad de la muestra SR18, en el inset se muestra el ajuste lineal de q_m^{-2} vs $(m+\Delta m)^2$ para hallar el espesor.

$$q_m^2 = 2\delta \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 + (m + \Delta m)^2 \left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 \quad (1)$$

Donde: m es el orden del máximo o mínimo Δm es 1/2 o 0 para máximos o mínimos respectivamente d es el espesor de la capa

Eligiendo los máximos de las oscilaciones y ajustando la recta se obtiene el espesor:

$$d = 548.88 \text{ \AA}$$

Este espesor corresponde aproximadamente al espesor de la bicapa (dBic) para la muestra SR18 (dBic nominal = 60 nm).

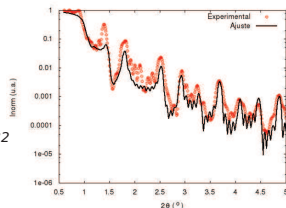


Figura 3. Ajuste al perfil de reflectividad de SR17 usando Parrat32

Litografía con haz de electrones y óptica

Como se deseaba realizar medidas a cuatro puntas se hizo litografía para obtener la geometría de la figura 5. Se hicieron 2 litografías: primero una electrónica para el camino y luego una óptica para los contactos. En la figura 6 se muestra el procedimiento que se siguió.

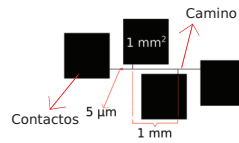


Figura 5. Geometría deseada

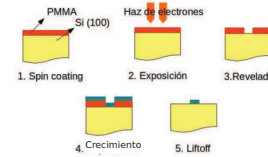


Figura 6. Procedimiento para la litografía con haz de electrones

El 1° crecimiento (litografía electrónica) es de la superred de Nb-B (camino) mientras que en el 2° (litografía óptica) se deposita Au/Cu (contactos).

El procedimiento para la litografía óptica es muy similar pero se usa una resina distinta (microposit) y hay una etapa de alineación de la máscara usada con la muestra, para irradiar con luz los lugares correctos donde los contactos se depositarán.

Curvas R vs T aplicando distintos campos magnéticos H

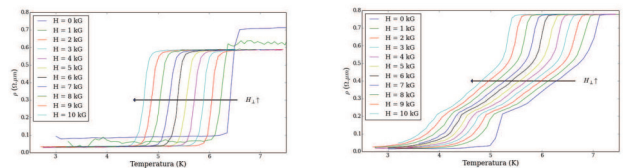


Figura 7. R vs T, variando el campo magnético en la muestra SR17 y SR18 respectivamente

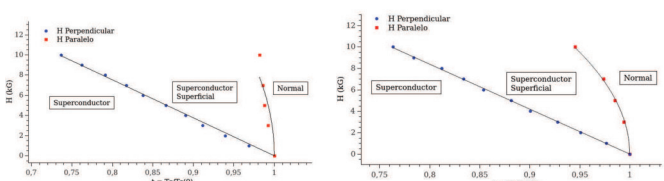


Figura 8. Diagrama de fase para H_c con $t = T_c/T_c(0)$ para la muestra SR17 y SR18 respectivamente

Usando las ecuaciones mostradas [2] se calcula la longitud de coherencia (ξ) y el espesor de la película superconductor (d_s) realizando un ajuste a los datos. Se obtienen los resultados de la tabla 3.

$$H_{\perp} = \frac{\Phi}{2\pi\xi^2(0)}(1-t)$$

$$H_{\parallel} = \frac{\sqrt{12}\Phi}{2\pi d\xi(0)}(1-t)^{1/2}$$

Muestra	ξ (nm)	d_s (nm)
SR17	9.351	21.536
SR18	8.858	30.294

Tabla 3. Longitud de coherencia y espesor de la película superconductor calculados con un ajuste a los datos del diagrama de fase H_c vs t

De los resultados de la tabla 3 se observa que el espesor superconductor d_s coincide con el espesor de capa de Nb para la muestra SR18 (30 nm) y resulta el doble para la muestra SR17 (10 nm). Además ξ es comparable con el valor en *bulk* del Nb de 38 nm.

Curvas IV con distintos campos magnéticos aplicados H

En la figura 9 se muestran curvas IV de la muestra SR17 variando el campo magnético aplicado, la tendencia es la misma a distintas temperaturas. De estas curvas se hallan las densidades de corriente crítica (J_c) y en la figura 10 se observa la dependencia de J_c con el campo magnético aplicado y la temperatura.

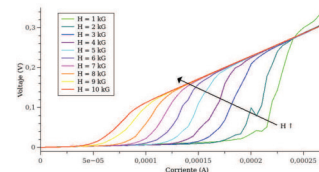


Figura 9. Curva IV para la muestra SR17 a T=4K

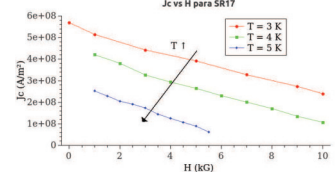


Figura 10. Densidad de corriente crítica vs Campo magnético aplicado y temperatura

Conclusiones

Se fabricaron exitosamente superredes de Nb-B mediante *sputtering* con una geometría deseada usando litografía.

Los espesores de las capas de Niobio y Boro fueron verificados mediante Reflectividad de rayos X y mediante un ajuste se logró obtener información de la rugosidad (σ) y longitud de densidad de scattering (ρ).

Para la superred SR17 (Nb 10nm/B 10nm)x5 se obtuvo una T_c de 6.57 K y para SR18 (Nb 30nm/B 30nm)x3 una T_c de 7.12 K, indicando que la T_c aumenta con el espesor de Nb depositado.

Se midió la dependencia de la T_c con el campo magnético aplicado y se construyeron los diagramas de fase H_c vs $T_c/T_c(0)$ KG

Finalmente se midieron las corrientes críticas de las muestras y su dependencia con un campo magnético aplicado y temperatura.

Agradecimientos

A. E. L. agradece la guía constante de Diego Franco durante el trabajo, así como la ayuda de Ana Sarmiento en la sala limpia. También agradece a los organizadores Facundo Castro, Pierre Arneodo y Javier Curiale por su esfuerzo en la organización.

Referencias

- [1] Feng Huang, X-ray Reflectivity Studies of Thin Film, Internal Report, University of Alabama, 2005.
- [2] Julio Guimpel, Efectos de tamaño en superconductores inhomogéneos, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, 1987.

TRABAJO DE PASANTÍA
BECA DE VERANO INSTITUTO BALSEIRO - FEBRERO 2015

DAÑO POR FRETTING
EN TUBOS DE GENERADORES DE VAPOR
DE INCOLOY[®] 800



**INSTITUTO
BALSEIRO**



**COMISIÓN NACIONAL
DE ENERGÍA ATÓMICA**



**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA
NACIONAL**

Autor

Fabián Edgardo López^{1*}

Directores

Mgtr. Sergio R. Soria^{2,3}

Dr. Alejandro Yawny^{2,3}

¹ – Estudiante de Ingeniería Electromecánica – Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Rafael.

² – División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche – Instituto Balseiro, CNEA, S. C. de Bariloche, Argentina.

³ – CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas).

* – edgardolopez.utm@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo, se caracterizó el desgaste producido por fretting en tubos de generadores de vapor de Incoloy®800 (I 800) frente a soportes de acero inoxidable austenítico AISI 304 y acero inoxidable martensítico AISI 420. Se realizaron ensayos bajo norma ASTM G204–10 y a distintas fuerzas y desplazamientos, para estudiar el comportamiento ante el cambio de las diferentes variables del proceso. Las partículas desprendidas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS), lo cual permitió determinar su tamaño y microestructura. El daño superficial se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica (OM) y perfilometría óptica.

Para los parámetros definidos bajo ASTM G204–10 se observó un régimen de deslizamiento total (gross slip), con un volumen removido mayor en el par I800/AISI 420 respecto al par I800/AISI304. Los debris generados fueron aglomerados de partículas de 5-10nm, compuestos por óxidos del tipo (Ni,Fe)(Fe,Cr)₂O₄. Al variar la carga de contacto a 20N y la amplitud de desplazamiento a 10um se observó un régimen mixto de stick – slip. Se observó que para el par I800/AISI304 el aumento de amplitud de desplazamiento llevó a un aumento del volumen removido y el tamaño de scar.

ABSTRACT

In the following work, fretting wear in steam generator tubes of Incoloy®800 (I800) against supports of AISI 304 austenitic and AISI 420 martensitic stainless steel was characterized. Tests were realized in agreement with ASTM G204-10 standard while on the other hand, tests using different loads and displacements were performed to study the effects of this variables in the process. Debris were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), which allowed to determine its size and microstructure. Surface damage was studied by scanning electronic microscopy (SEM), optical microscopy (OM) and optical profiler.

For the tests in agreement with ASTM G204-10, a gross slip regime was observed, with a greater volume removed in the I800/AISI 420 pair in relation to I800/AISI 304 pair. The generated debris were 5-10nm particles agglomerates, formed by oxides of the type (Ni,Fe)(Fe,Cr)₂O₄. When the contact load was modified to 20N and the amplitude of displacement to 10um, a mixed stick - slip regime was observed. For the I800/AISI304 pair, the increase in displacement amplitude meant a bigger removed volume and scar size.

INDICE TEMÁTICO

1. Introducción

2. Materiales y métodos

- 2.1 Materiales en contacto
- 2.2 Ensayos de dureza Vickers
- 2.3 Ensayo de tracción
- 2.4 Ensayos de fretting
- 2.5 Calibración del fleje elástico
- 2.6 Caracterización mediante microscopía óptica
- 2.7 Caracterización mediante perfilometría óptica
- 2.8 Caracterización mediante SEM
- 2.9 Caracterización mediante TEM

3. Resultados y discusión

- 3.1 Calibración del fleje elástico
- 3.2 Dureza de los materiales
- 3.3 Propiedades mecánicas del tubo
- 3.4 Cálculo de volumen removido y presión de Hertz
- 3.5 Análisis por perfilometría óptica
- 3.6 Análisis por SEM
- 3.7 Análisis por TEM
- 3.8 Regímenes de desgaste

4. Conclusiones

5. Agradecimientos

6. Referencias

1. Introducción

El fretting es un movimiento oscilatorio de baja amplitud, usualmente en el rango de 10 a 300 μm . Las superficies sólidas en contacto sujetas a este tipo de movimiento pueden desarrollar daños importantes en forma de pérdida de material, picado, desprendimiento de partículas, entre otros [1]. La complejidad del fenómeno está basada en la multiplicidad de factores presentes, tales como abrasión, adhesión, delaminación y retención de partículas entre las superficies.

Los procesos de fretting pueden ser clasificados bajo tres regímenes de fretting según el tipo de daño superficial generado, los cuales son:

- Régimen de adherencia (*stick*): daño superficial limitado, por oxidación y desgaste, sin formación de fisuras por fatiga.
- Régimen mixto (*mixed stick-slip*): pequeños efectos de desgaste y oxidación, con crecimiento de fisuras acelerado que pueden reducir la vida a fatiga.
- Régimen de deslizamiento (*gross slip*): grave daño superficial por desgaste, con la presencia de oxidación y formación de fisuras [2].

Una herramienta para la identificación de los diferentes regímenes de desgaste son los “mapas de fretting” [2] en los cuales se grafica ciclo completo la fuerza tangencial respecto al desplazamiento relativo ($F_t - D$), como se presenta en la Fig. 1.

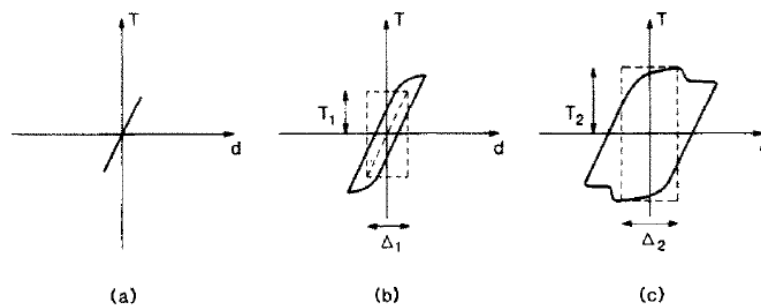


Figura 1. Ejemplos característicos de mapas de fretting, para diferentes condiciones de contacto: régimen “stick” (a), régimen mixto (b) y régimen “gross slip”(c) [5].

Los mecanismos de daño tienen una dependencia marcada de la evolución del régimen de desgaste. Las curvas $F_t - D$ brindan la información cinemática más importante obtenida de los ensayos de desgaste por fretting [3] y su evolución en función del número de ciclos permite una mejor caracterización de cada régimen, según lo indicado en la Fig. 2.

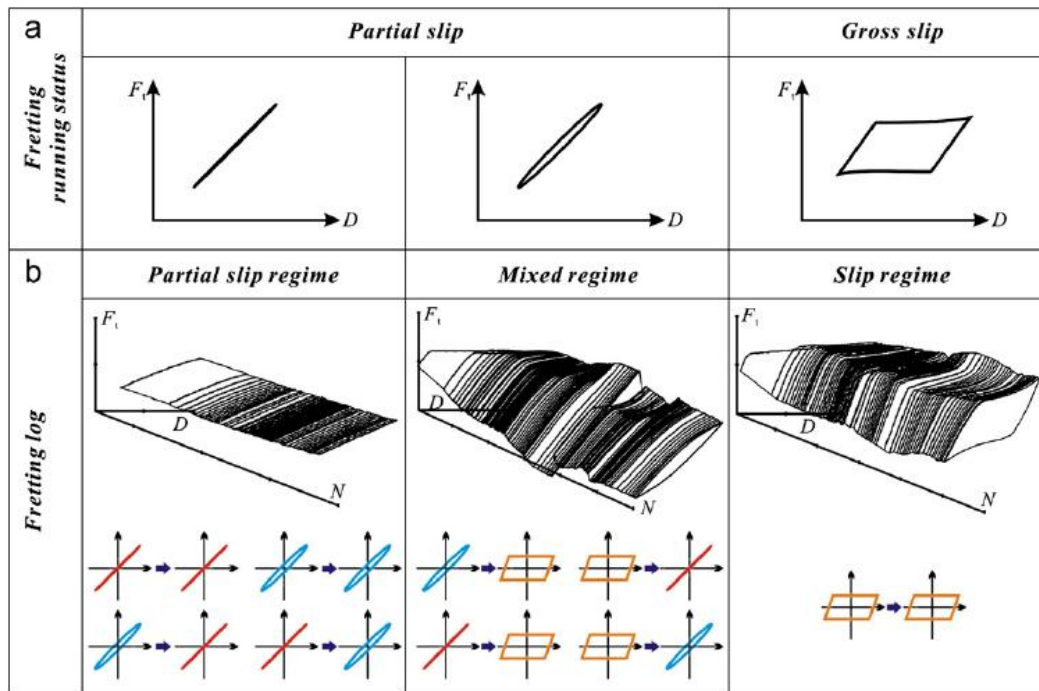


Figura 2. Evolución de los mapas de fretting en función del número de ciclos [3].

Para observar las condiciones en que se generan los diferentes mecanismos de daño, se presenta un mapa de fretting en la Fig. 3, graficado en términos del esfuerzo normal aplicado respecto a la amplitud del desplazamiento relativo.

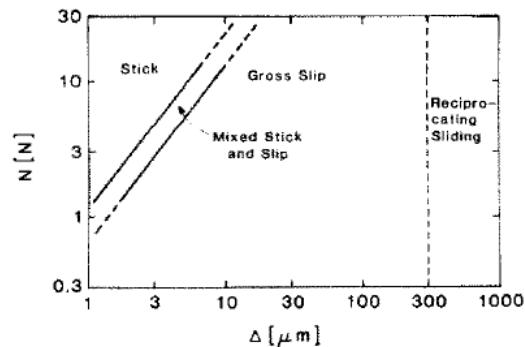


Figura3. Ilustración esquemática del esfuerzo normal frente a la amplitud del desplazamiento [2].

Un número importante de tubos de generadores de vapor se dañan y son removidos cada año. Dicho daño es causado por muy diversos mecanismos de degradación, algunos de ellos difíciles de detectar y predecir [4], de aquí la importancia del estudio y caracterización de los daños en estos tubos.

En los generadores de vapor de la industria nuclear, debido al flujo cruzado que existe en los tubos, se genera un fenómeno de vibración inducida por flujo que lleva a la existencia de un desplazamiento relativo entre los tubos y las placas de soporte, generando un daño por fretting el cual, en última instancia, puede producir el pinchado del tubo y la generación de fugas en los mismos [5].

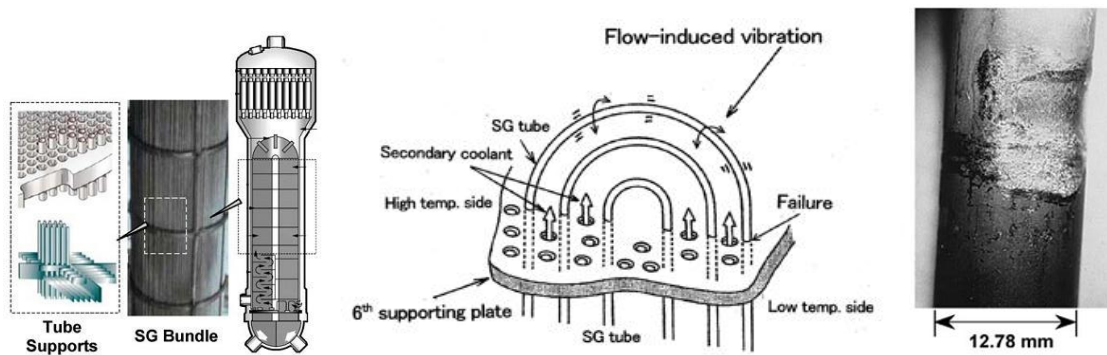


Figura 4. Esquema de la disposición de los tubos en un generador de vapor y daño por fretting [6].

La aleación Incoloy®800 es un material ampliamente utilizado en instalaciones donde se requiere resistencia al calor y la corrosión, resistencia mecánica y estabilidad a temperaturas cercanas a los 300°C. Entre una variedad de aplicaciones, en las centrales nucleares es utilizado en los tubos de los generadores de vapor [7].

Los tubos de Incoloy 800 de generadores de vapor se encuentran contenidos por placas que en general se construyen de acero inoxidable austenítico de la serie AISI 304, y martensítico de la serie AISI 420. En este trabajo se propuso la caracterización del daño por fretting entre dichos materiales bajo diferentes condiciones de carga y desplazamiento.

2. Materiales y métodos

2.1 Materiales en contacto

Se utilizaron tubos de Incoloy 800 (I 800) de 15.87mm de diámetro exterior y 1.13mm de pared. Para simular el efecto de los soportes, se utilizaron patines construidos a partir de barras de AISI 304, y otra de AISI 420 de 15.87mm de diámetro exterior, obteniéndose un perfil media caña con un radio igual al de los tubos.

La composición química, en peso, de los materiales en contacto se presenta en la Tabla 1.

Material	Fe	Ni	Cr	Cu	C	Mn	S	Si
I 800 [7]	39.5 mín.	30 - 35	19 - 23	0.75 máx.	0.1 máx.	1.5 máx.	0.15 máx.	1 máx.
AISI 304 [8]	66.6 mín.	8 - 11	18 - 20	-	0.08	2	0.03	1
AISI 420 [8]	83 mín.	-	12 - 14	-	0.15 mín.	1	0.03	1

Tabla 1. Composición química de los materiales en contacto

2.2 Ensayos de dureza Vickers

Para determinar la dureza de los materiales, se realizaron ensayos de dureza sobre los materiales (I 800, AISI 304 y AISI 420), los cuales se llevaron a cabo utilizando el método Vickers.

Se realizaron medidas tres puntos diferentes, midiendo la impronta en 2 ejes normales entre sí y coincidentes con las diagonales mayores (d , Fig. 5) de la pirámide del penetrador. Se realizó un promedio de cada una de las medidas y se obtuvo el valor de dureza en HV correspondiente.

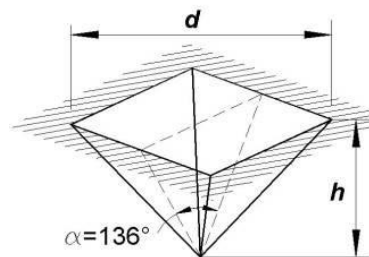


Figura 5. Microdurómetro Mitutoyo modelo MKV-H0.

Para ello se utilizó el durómetro presentado en la Fig. 6, marca Mitutoyo modelo MKV-H0, perteneciente a la División Materiales Nucleares, del Centro Atómico Bariloche (CAB). En los ensayos, la carga aplicada fue de 0.2 Kg durante un tiempo de 20 segundos.



Figura 6. Microdurómetro Mitutoyo modelo MKV-H0.

2.3 Ensayo de tracción

Se realizó un ensayo de tracción sobre una probeta del tipo plana obtenida a partir de una sección del tubo de I 800, para determinar sus propiedades mecánicas según norma ASTM E8M-04 [9], cuyas dimensiones se presentan en la Fig. 7. La relación es de dimensionales de la probeta, según norma, presenta en la Figura 8.

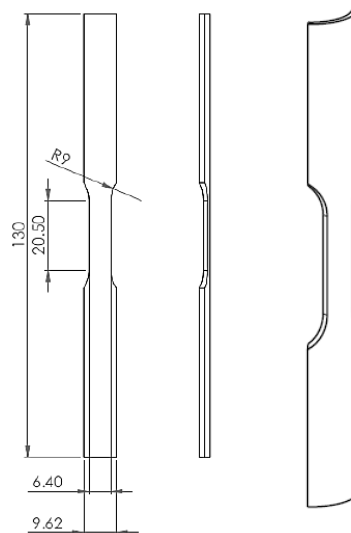


Figura 7. Dimensiones de la probeta utilizada para los ensayos (a) y vista en perspectiva (b).

El ensayo se realizó en una maquina universal de ensayos electromecánica INSTRON 5567, perteneciente a la División Física de Metales del CAB, la cual se presenta en la Fig.9. Para medir la deformación en la longitud calibrada de la probeta se utilizó un extensómetro Instron Modelo 2620-602, con una longitud entre cuchillas de 12.5 mm y una deformación máxima del 20%, el cual se retiró durante el ensayo al 5% de la deformación producida.

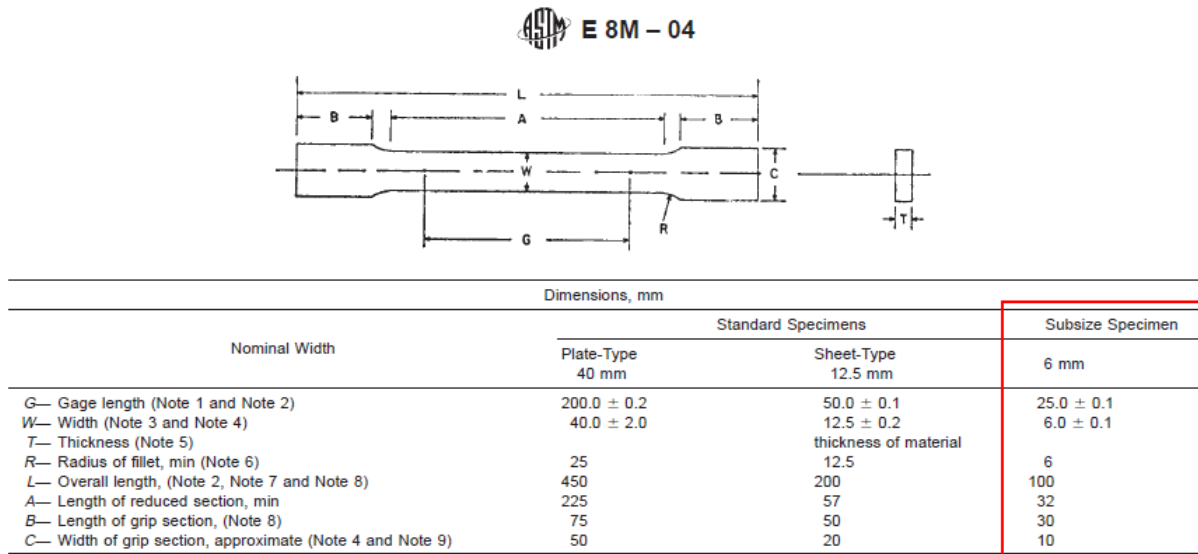


Figura 8. Dimensiones probeta según norma ASTM E 8M-04 [9].

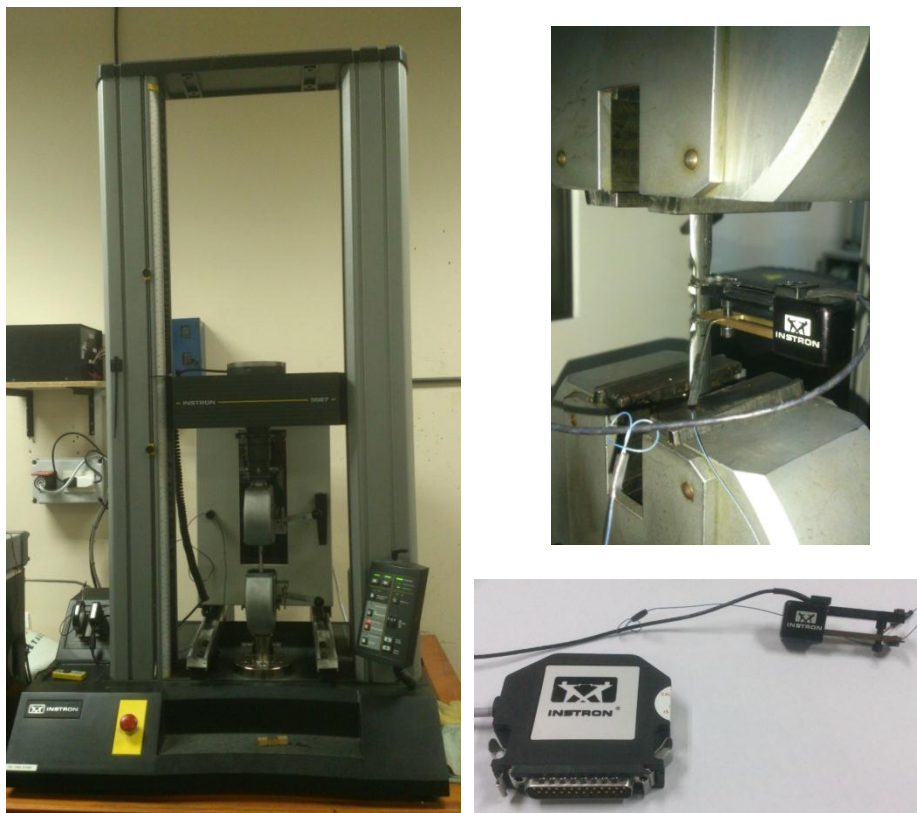


Figura9. Máquina universal de ensayos Instron 5567, con detalle del ensayo de tracción y el extensómetro utilizado.

Para seleccionar la velocidad de desplazamiento del cabezal se tomó en cuenta que la norma establece que al determinar la tensión máxima de resistencia a la tracción del material, se deben emplear velocidades entre los $0,05$ y $0,5 \text{ mm} \cdot (\text{min} \cdot \text{mm})^{-1}$, por lo que se eligió una velocidad de desplazamiento del cabezal de la máquina de $1,6 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, lo que se corresponde con una velocidad de deformación de $0.08 \text{ mm} \cdot (\text{min} \cdot \text{mm})^{-1}$.

2.4 Ensayos de fretting

Durante los ensayos de desgaste por fretting, la fuerza de contacto, se obtuvo mediante un fleje elástico calibrado, fabricado a partir de un acero de herramientas. El fleje se encuentra empotrado en un soporte el cual permite que, utilizando patines de media caña de 7 mm de altura, la superficie del patín coincida con el eje de carga de la máquina. La fuerza de contacto dependerá de la deflexión producida en el fleje (Fig. 10) y se puede calcular a partir de la Ec. 1.

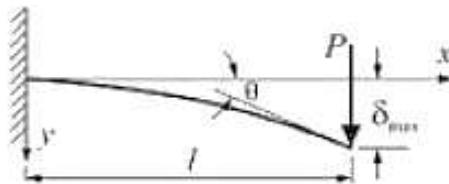


Figura10. Esquema del sistema de carga mediante fleje

$$P = \frac{3 \cdot E \cdot I \cdot \delta_{mx}}{l^3} \quad \text{Ec.1}$$

Para los ensayos de fretting, se utilizó una máquina universal de ensayos servo-hidráulica modelo MTS 810 (Fig. 11), perteneciente a la División Física de Metales, CAB. Dicha máquina permite fijar el tubo a un dispositivo actuador en el que se puede regular las características del movimiento oscilatorio, y a la vez fijar el patín a una celda de carga que permite registrar los valores de fuerza tangencial durante el ensayo. El soporte del fleje se solidariza con la celda de carga de la máquina y de este modo se puede registrar la fuerza tangencial en el contacto. Para ello se utilizó una celda de carga MTS de 5 kN modelo 661.19F-01.

Se realizaron un total de 6 ensayos de fretting bajos diferentes condiciones, cuyo resumen se presenta en la Tabla 2.

Los ensayos 1 y 4 se llevaron a cabo de acuerdo a la norma ASTM G204-10 [1], con una carga de 10 N y una amplitud de desplazamiento de 50 um , con soportes de distinto material, un acero austenítico AISI 304 y un acero martensítico AISI420, para evaluar los efectos del material del patín en el desgaste por fretting en el tubo, mientras que los ensayos 5 y 6 se realizaron con estos materiales pero con una carga de 20 N y una amplitud de desplazamiento de 10 um para evaluar las diferencias entre ambos materiales para el régimen de deslizamiento parcial.

Por otro lado, los ensayos 1,2 y 3 se realizaron utilizando patines de AISI 304 para evaluar la evolución del daño por fretting en función de la amplitud de desplazamiento.

Todos los ensayos se realizaron en aire, a una temperatura de 25°C y con una humedad relativa del 35% .

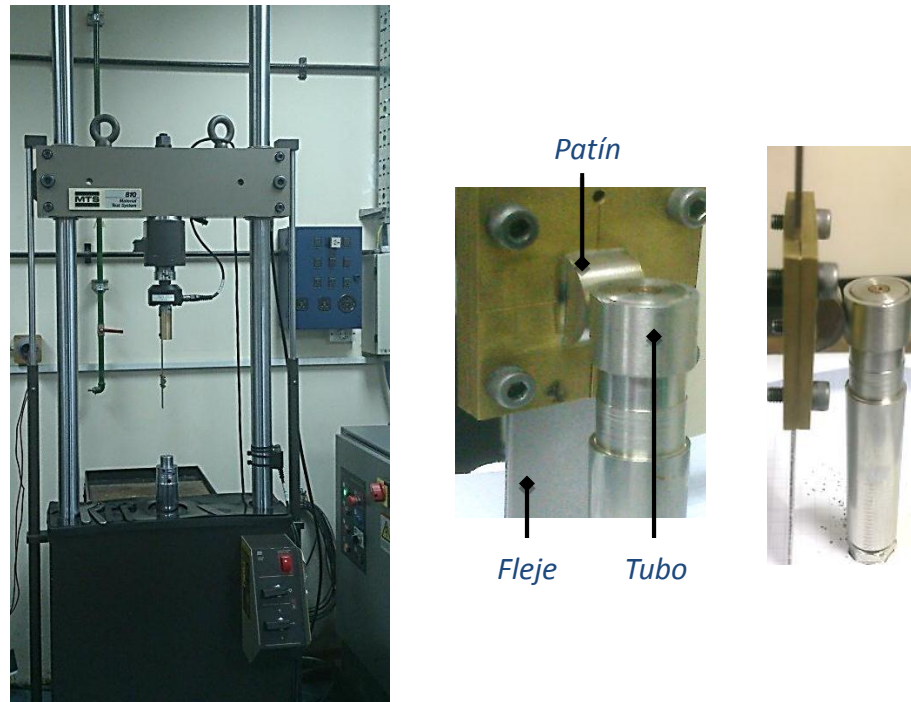


Figura 11. Máquina universal de ensayos MTS 810 con detalle de la zona de contacto.

	N° Ciclos	Frecuencia [Hz]	Material Tubo	Material Patín	Fuerza Normal [N]	Amplitud [um]
Ensayo 1	1.000.000	13	Incoloy 800	AISI 304	10	50
Ensayo 2				AISI 304	10	70
Ensayo 3				AISI 304	10	5
Ensayo 4				AISI 420	10	50
Ensayo 5				AISI 420	20	10
Ensayo 6				AISI 304	10	10

Tabla 2. Parámetros de los ensayos realizados.

2.5 Calibración del fleje elástico

El sistema de fijación del fleje está diseñado para que δ_{mx} coincida con el radio del tubo ensayado, es decir 7.9 mm. El momento de inercia I se determinó a partir de las dimensiones del fleje. Se busca determinar la distancia de aplicación de la fuerza l , para obtener una fuerza normal $P = F_N$, correspondiente al valor deseado de 10 N.

Para ello, es necesario conocer el módulo de elasticidad E del material del fleje, que se determinó mediante el siguiente ensayo: Se marca un punto en el fleje a una distancia a del extremo, y se aplica una carga normal a través de diferentes pesas calibradas con el fin de medir la deflexión producida respecto a la posición original para cada carga, mediante un reloj palpador ubicado en el extremo libre del fleje (Fig. 12).



Figura 12. Sistema de calibración del fleje con detalle del palpador y la deflexión producida por una pesa calibrada.

Como en este caso la fuerza no está aplicada en el extremo, sino a una distancia a conocida (Fig. 13), el valor de l corresponde a la longitud del fleje, y la deflexión producida se puede calcular a partir de la Ec. 2.:

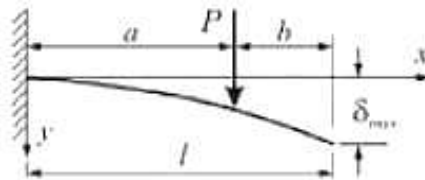


Figura 13. Carga aplicada a una distancia “a” del extremo

$$\delta_{mx} = \frac{P \cdot a^2 \cdot (3 \cdot l - a)}{6 \cdot E \cdot I} \quad \text{Ec.2}$$

Al variar solo la fuerza normal, los valores de (a, l, E, I) se mantienen constantes y se pueden agrupar en una constante K de la forma:

$$\delta_{mx} = P \cdot K \quad \text{Ec.3}$$

Si se grafica δ_{mx} respecto a la carga normal P para los resultados obtenidos en sucesivas mediciones, la pendiente de dicho gráfico corresponderá a una constante que permite obtener el módulo de elasticidad E del material

2.6 Caracterización mediante microscopía óptica

El daño superficial en el tubo y los patines se evaluó utilizando un microscopio óptico marca Leica Modelo DMRM, perteneciente a la División Física de Metales, CAB, utilizando lentes con aumentos de 50x, 100x y 200x, el cual se presenta en la Fig. 14.

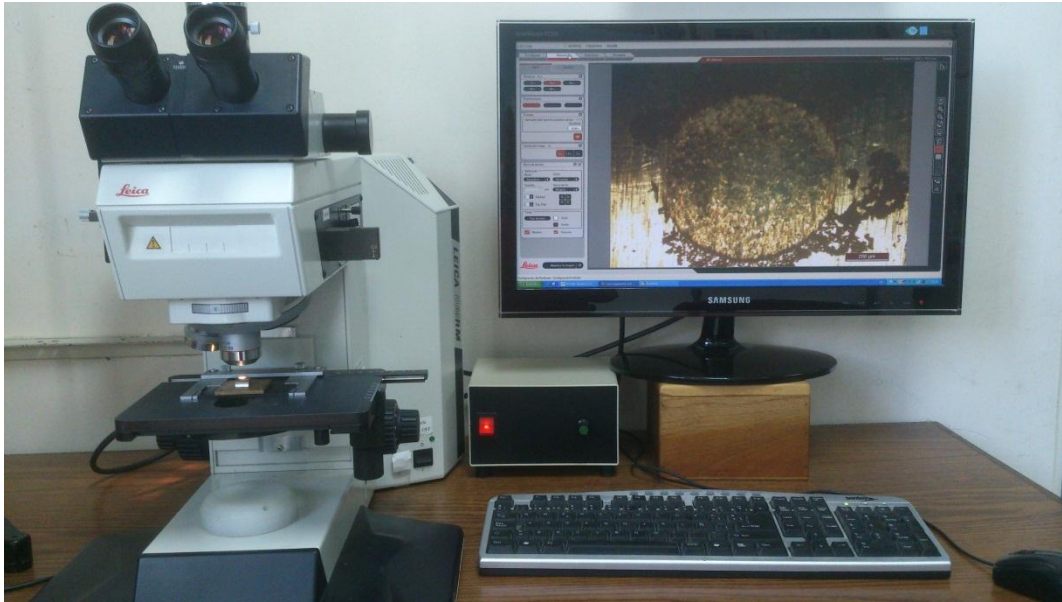


Figura 14. Microscopio óptico utilizado.

2.7 Perfilometría óptica

Para determinar la profundidad de los *scars* se utilizó un perfilómetro óptico Veeco modelo Wyco NT1100, perteneciente al Laboratorio de Nanociencia y Nanotecnología, CAB.

El mismo permitió obtener un modelo en tres dimensiones de los *scars* generados y un perfil de la profundidad de los mismos. El equipo utilizado se muestra en la Fig. 15.



Figura 15. Perfilómetro óptico Veeco - Wyco NT1100.

2.8 Caracterización mediante SEM

El desgaste producido en las superficies en contacto (*scars*) se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM).

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite la observación y caracterización superficial de materiales conductores y no conductores, estos últimos con un tratamiento superficial especial. Sus principales ventajas son la gran profundidad de campo, lo que da a las imágenes apariencia tridimensional y una interpretación sencilla. Con el desarrollo de equipos con filamentos de fuentes de electrones de emisión de campo (FEG) para SEM, se pueden obtener de una gran definición debido al alto brillo de las mismas.

Al igual que en TEM, en SEM el haz de electrones se enfoca mediante lentes electromagnéticas; la diferencia radica en las bobinas deflectoras que son las que desviarán el haz respecto del eje óptico y realizarán el barrido sobre la superficie de la muestra. Las imágenes de la superficie se realizan principalmente a partir de los electrones secundarios (SE) que emite la muestra por dispersión inelástica del haz incidente. La emisión de rayos X (EDS) característicos permite determinar la composición elemental de la muestra [10].

En nuestro caso se utilizó un SEM modelo Phillips 515 de la División Caracterización de Materiales, con cañón de emisión termoiónica de W y una tensión de operación de 20kV y un equipo para análisis EDS marca EDAX. En la Fig. 16 se puede observar el esquema (A) de funcionamiento de un SEM y (B) imágenes del SEM utilizado.

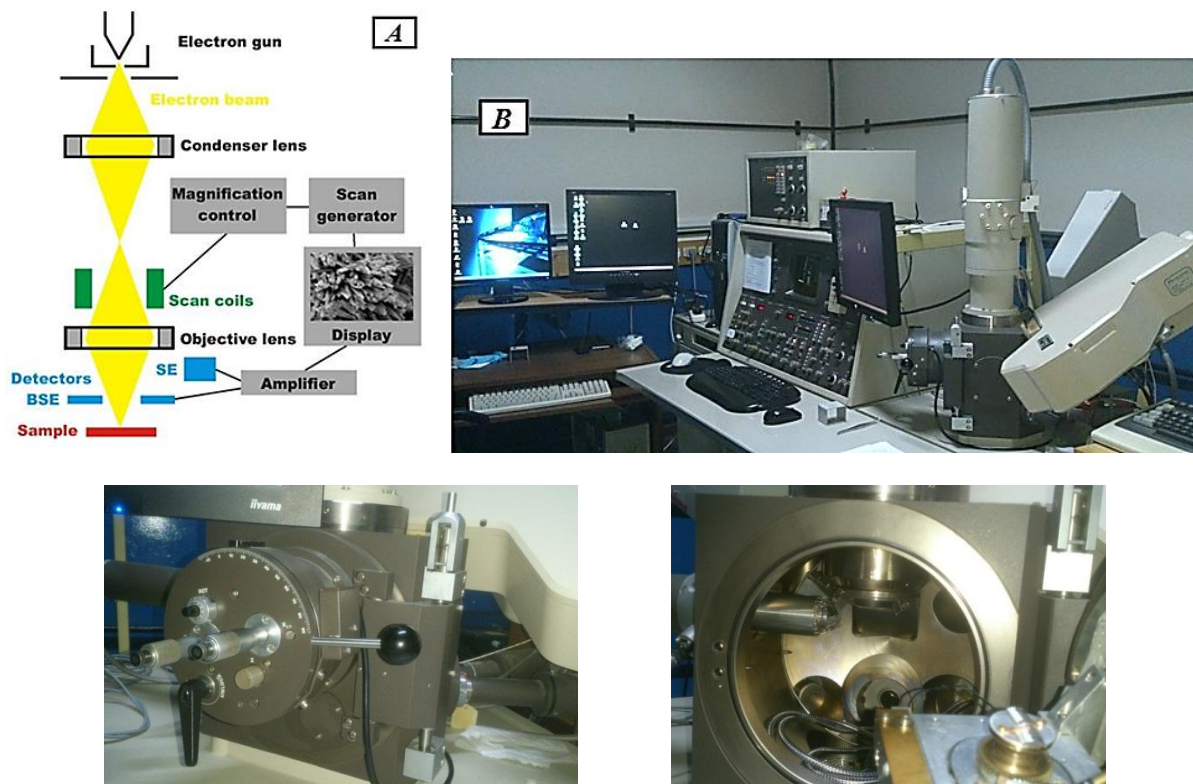


Figura 16. Esquema de un SEM (a), microscopio utilizado (b) y vista externa e interna de la cámara portamuestra.

Previo a la observación de las muestras, se removieron los *debris* débilmente adheridos a la superficie. Para ello, se las introdujeron las muestras en alcohol isopropílico y se les aplicó una limpieza por ultrasonido. En la figura 17 se observan las muestras obtenidas a partir de los segmentos de tubo (a) y el portamuestras en el que se montaron (b).

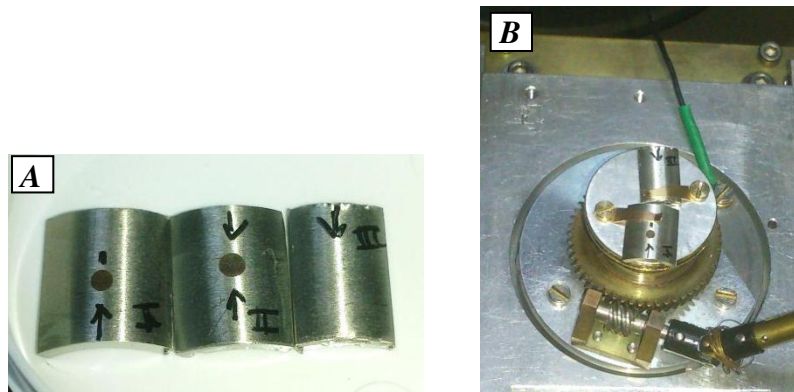


Figura 17. Segmentos de tubo preparados para SEM (a) y montaje en el portamuestras (b).

Parte de las partículas obtenidas durante el ensayo, también se recogieron mediante una cinta adhesiva de carbono para su posterior caracterización. En la siguiente imagen se pueden observar los *debris* recogidos en un portamuestras.

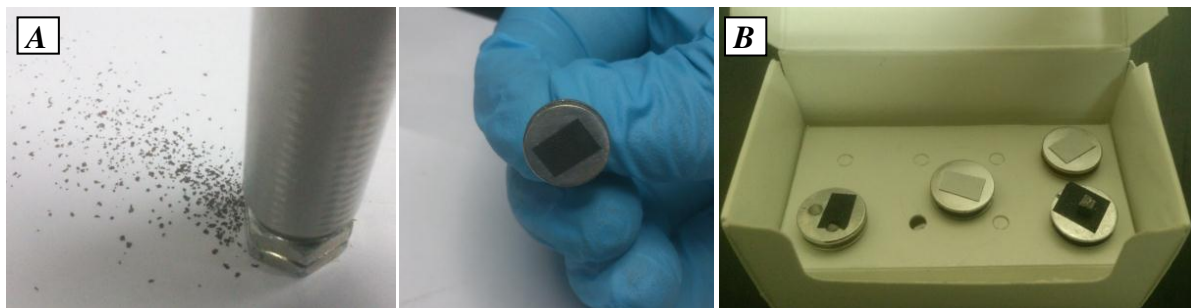


Figura 18. Debris producidos durante un ensayo (a) y portamuestras preparados para SEM (b).

2.9 Caracterización mediante TEM

En la caracterización del daño generado por fretting, se estudiaron las partículas producidas por el desgaste (*debris*) mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). La composición elemental de los *debris* se caracterizó mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y se realizaron también patrones de difracción de electrones para obtener información acerca de la microestructura de las partículas.

Un TEM consiste en una fuente de electrones y un conjunto de lentes electromagnéticas que sirven para enfocarlos. Para la formación de imágenes, se utilizan los electrones que atraviesan la muestra. Si al formar la imagen se emplea el haz transmitido que no ha sufrido dispersión, la imagen del objeto es oscura sobre un fondo brillante (campo claro o *bright field*, BF). Por otro lado, si se utilizan electrones dispersados para construir la imagen, ésta aparecerá brillante sobre fondo oscuro (campo oscuro o *dark field*, DF). A su vez es posible obtener el patrón de

difracción, y junto con la técnica de alta resolución (HRTEM), extraer información de la estructura cristalina y los defectos del material [10].

En nuestro caso se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión marca PHILIPS modelo CM200UT (Fig. 19), que cuenta con un cañón de electrones de LaB₆ y resolución puntual de 0.2 nm, con equipo de microanálisis EDAX.

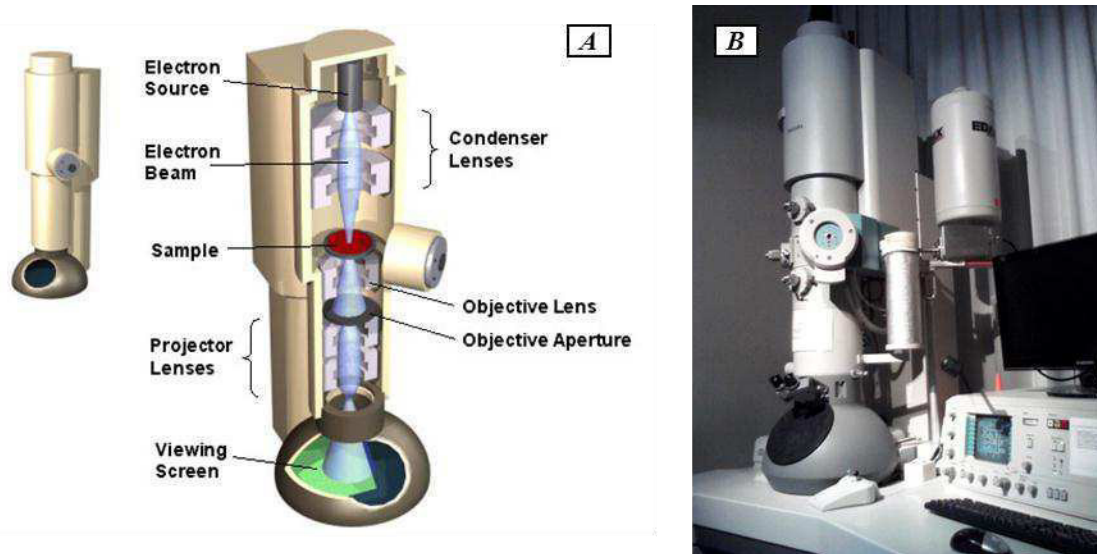


Figura 19. Microscopio utilizado (B) y un esquema (A) del mismo.

En la preparación de muestras para TEM, los *debris* recogidos durante el ensayo se introdujeron en un recipiente con etanol de grado analítico (Fig. 20 d) formando una suspensión coloidal en la que se sumergió una grilla de Cu con una lámina de Formvar/Carbono (Fig. 20 c) dentro de la solución, quedando las partículas suspendidas adheridas a la misma. Se utilizó un portamuestras Double Tilt PHILIPS modelo PW 6595/55, que permite la rotación en dos ángulos (Fig. 20 a y b). El voltaje de aceleración utilizado fue de 200 kV.

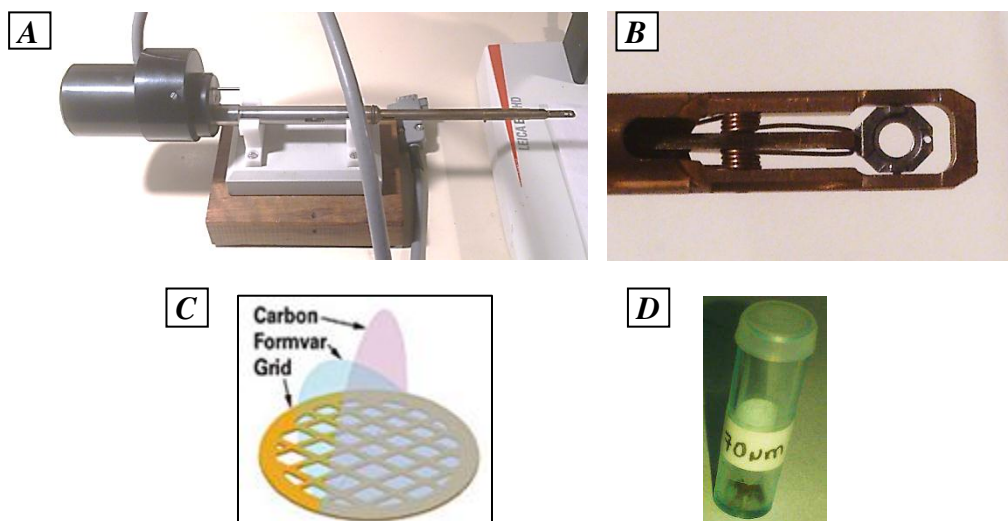


Figura 20. Portamuestras utilizado (a), detalle del extremo de sujeción de la grilla (b), esquema de las partes de la grilla (c) y recipiente con partículas (d)

3. Resultados y Discusión

3.1 Calibración del fleje elástico

En la Fig. 21 se presentan los resultados obtenidos para la deflexión del fleje ante diferentes cargas aplicadas.

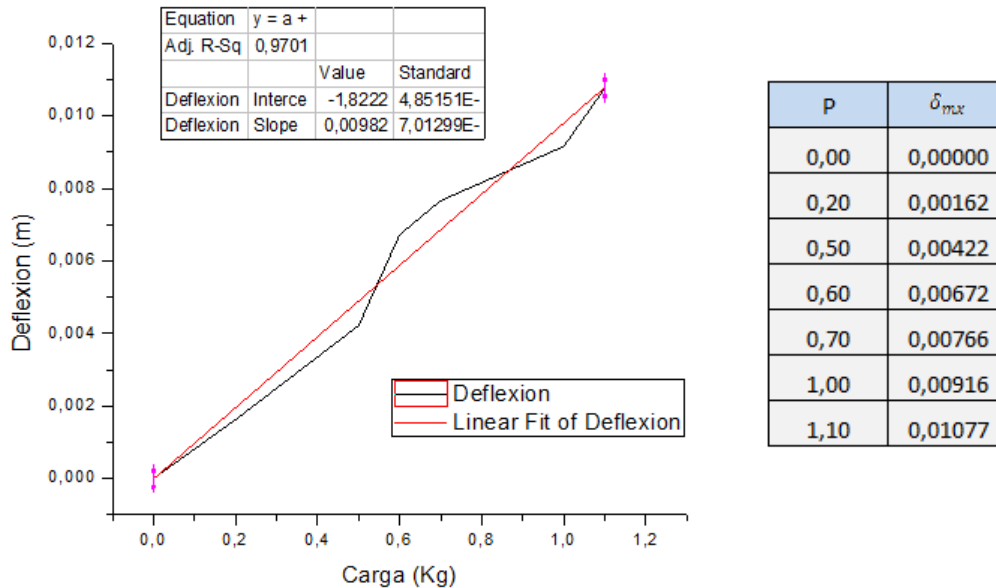


Figura 21. Gráfico de la deflexión producida en función de la carga.

Despejando el módulo de elasticidad de la Ec. 2 y reemplazando δ_{mx} se obtiene de la Ec. 4, un módulo de elasticidad para el fleje de 194 GPa.

$$E = \frac{a^2 \cdot (3 \cdot l - a)}{6 \cdot K \cdot I} \quad \text{Ec.4}$$

$$K = 0.0012 \frac{m}{kg} ; \quad a = 0.11m ; \quad l = 0.22m ; \quad I = 5.7 \cdot 10^{-12} m^4$$

$$E = 194 \text{ GPa}$$

Con el módulo de elasticidad obtenido, se realizó la calibración del fleje, determinando la distancia “L” donde se debía ubicar el centro del patín para obtener las fuerzas normales buscadas de 10N y 20N (Fig. 22). Teniendo en cuenta la Ec. 1 y considerando que ahora la carga se considera aplicada en el punto de contacto, donde la deflexión es conocida e igual al radio del tubo 7.94mm, se obtiene de la Ec. 5 la longitud a la cual debe hallarse el patín.

$$l = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot E \cdot I \cdot \delta_{mx}}{P}} \quad \text{Ec. 5}$$

$$l_{10N} = \sqrt[3]{\frac{3 * (194 * 10^9 Pa) * (5.7 * 10^{-12} m^4) * 0.00794 m}{10N}}$$

$$l_{10N} = 13.8 \text{ cm}$$

$$l_{20N} = \sqrt[3]{\frac{3 * (194 * 10^9 Pa) * (5.7 * 10^{-12} m^4) * 0.00794 m}{20N}}$$

$$l_{10N} = 10.9 \text{ cm}$$

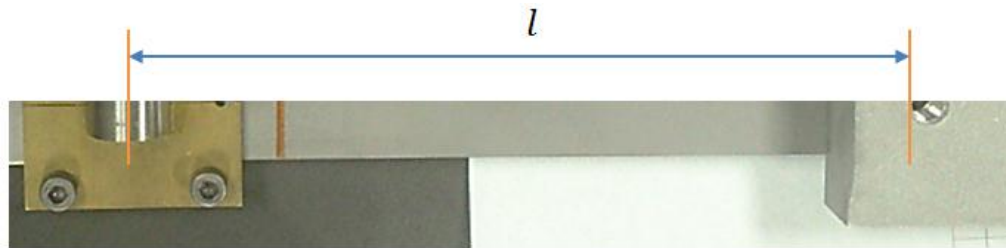


Figura 22. Cota de la longitud calibrada del fleje.

3.2 Dureza de los materiales

En la Fig. 23 se muestra la geometría de las improntas dejadas por el ensayo para el caso de la probeta de acero AISI 420. Los resultados para cada uno de los materiales se presentan en las Figs. 24, 25 y 26.

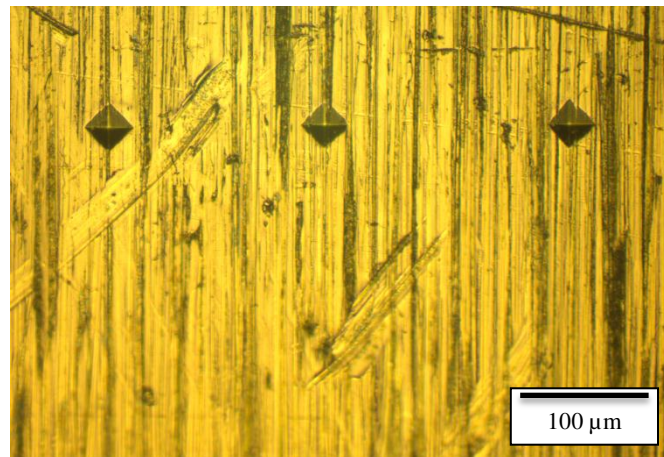


Figura 23. Improntas generadas por microdureza. Patín AISI 420.

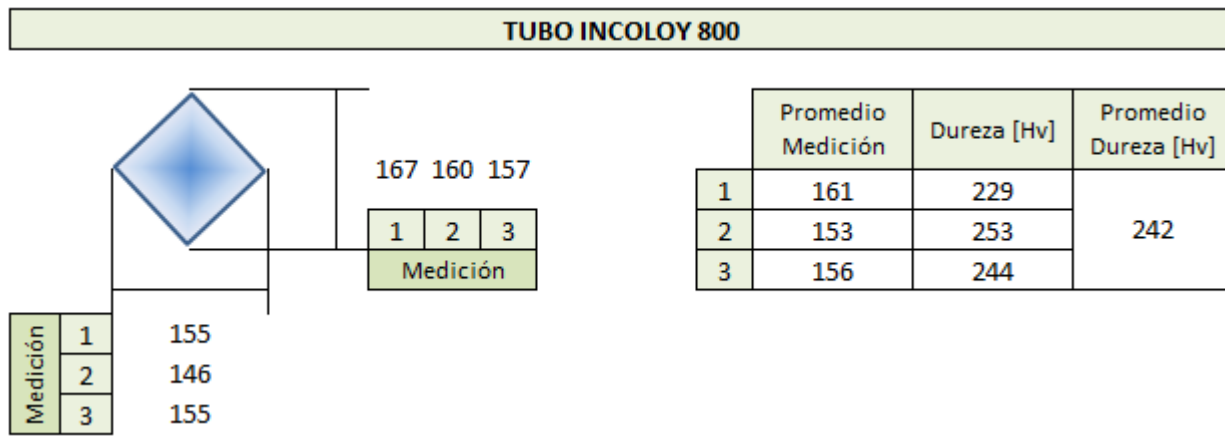


Figura 24. Resultados obtenidos de dureza Vickers - Tubo de Incoloy 800.

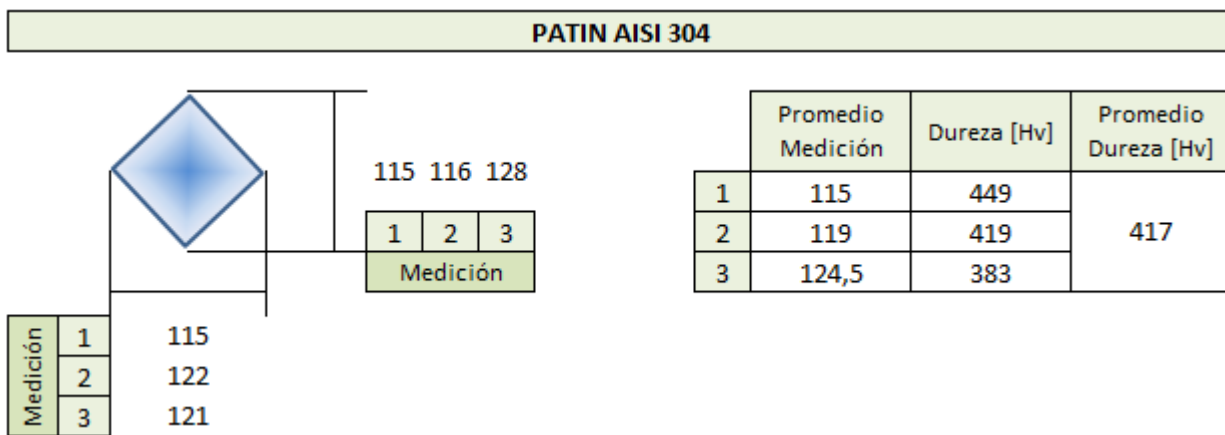


Figura 25. Resultados obtenidos de dureza Vickers - Patín de AISI 304.

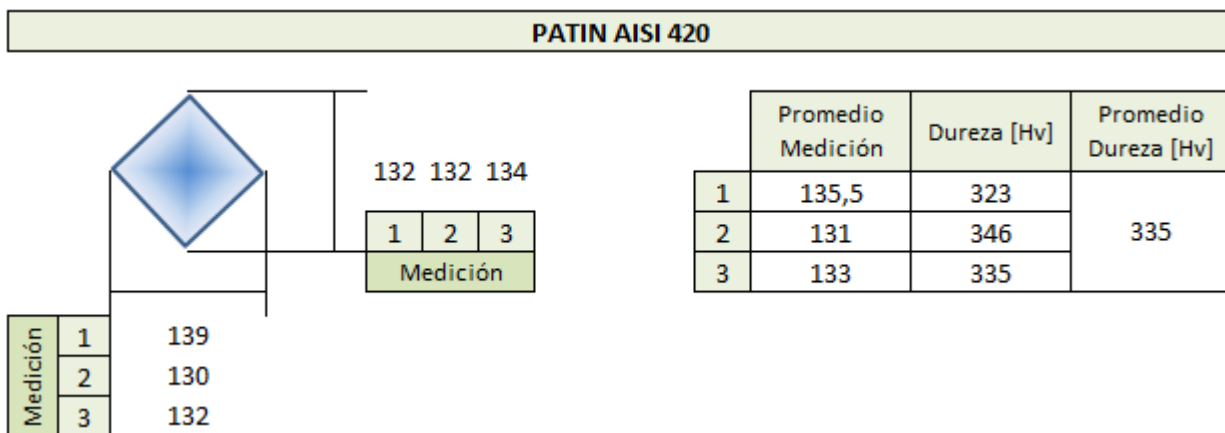


Figura 26. Resultados obtenidos de dureza Vickers - Patín de AISI 420.

De las mediciones realizadas el material de mayor dureza fue el AISI 304, seguido del AISI 420, siendo el tubo el material más blando, con una dureza 242 HV. Las durezas de los patines de AISI 304 y AISI 420 fueron de 417 y 335 HV, respectivamente

3.3 Propiedades mecánicas del tubo

En la Fig.27 se presenta la primera zona obtenida del ensayo de tracción, en un gráfico de tensión - deformación (σ - ϵ), donde ϵ fue obtenida con el extensómetro, en la probeta de I 800. La tensión de fluencia, σ_y (*yield strength*), fue de 260 MPa y se obtuvo trazando una recta paralela a la zona elástica del diagrama, tal como lo indica la norma ASTM E8M [9] bajo la denominación de método de la equidistancia (*off-set*).

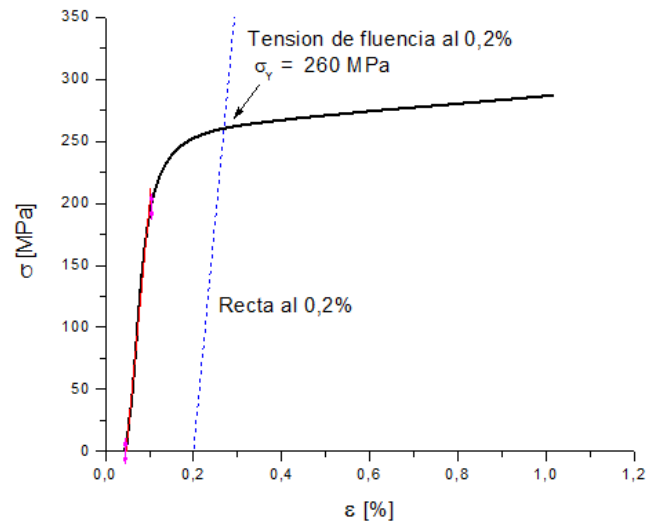


Figura27. Determinación de la tensión convencional de fluencia al 0,2% de deformación.

Para determinar la tensión máxima se realizó además un diagrama de carga -desplazamiento, presentado en la Fig. 28. Se obtuvo una carga máxima previa a la rotura de 4483.6 N, lo que permitió determinar una tensión de rotura o σ_{UTS} (*ultimate tensile strength*) de 610 MPa.

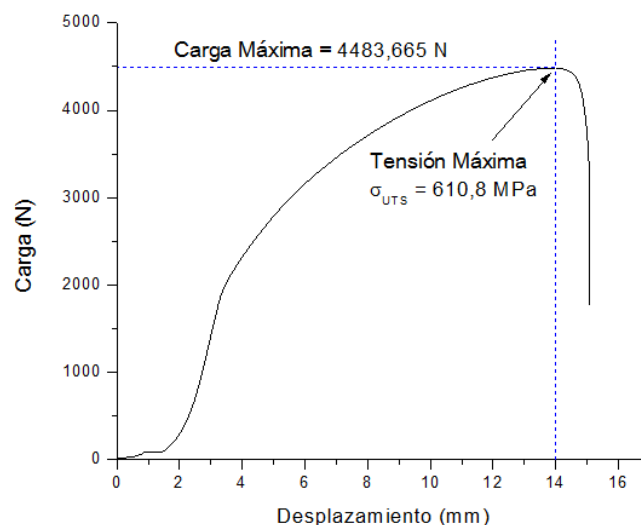


Figura28. Tensión máxima por tracción.

El valor del alargamiento máximo alcanzado según la extensión medida por la máquina de ensayos fue de 14mm, siendo este valor diferente del real ya que se encuentra incluido el error de la máquina y tiene en cuenta el alargamiento elástico del sistema de transmisión de movimiento

del cabezal. Para obtener el valor real del alargamiento se hicieron 5 marcas previas al ensayo, cada una a 4mm de la otra, y se determinó su extensión posterior (Fig. 29). El valor obtenido fue de 13.2 mm y con el mismo se puede calcular el alargamiento relativo a la rotura según la Ec., el cual da un valor del 66%.

$$\epsilon_{rot} = \frac{(33.24-20)mm}{20 mm} 100\% = 66 \quad Ec. 6$$



Figura 29. Determinación del largo de la sección calibrada posterior al ensayo.

Los valores obtenidos se corresponden con los presentados por el fabricante de la aleación para el estado recocido a 980°C, cuyos valores son de $\sigma_y=250$ MPa y $\sigma_{UTS}=590$ MPa [7].

3.4 Cálculo de volumen removido y presión de Hertz

La determinación de los diámetros, área y perímetro de los *scars* se realizó mediante el programa ImageJ [11]. El diámetro medio se calculó según la ecuación 7y en base a las ecuaciones 8y 9se verificó el mismo y el factor de forma (*shape factor*) de acuerdo a las recomendaciones de las normas ASTM [12].

$$D_m = \frac{D_I + D_{II}}{2} \quad Ec. 7$$

$$D_m = \frac{4 \cdot A}{P} \quad Ec. 8$$

$$SF = \frac{4 \cdot A}{\pi \cdot d F^2} \quad Ec. 9$$

La primera caracterización del daño producido se realizó en base al tamaño de los *scars*. En la Fig. 30 se observan con la evolución del desgaste para el patín de AISI 304 y el tubo de I 800, en los ensayos de 50 μ m y 70 μ m. Se observó que un aumento en la amplitud de desplazamiento con lleva a aumento del volumen removido.

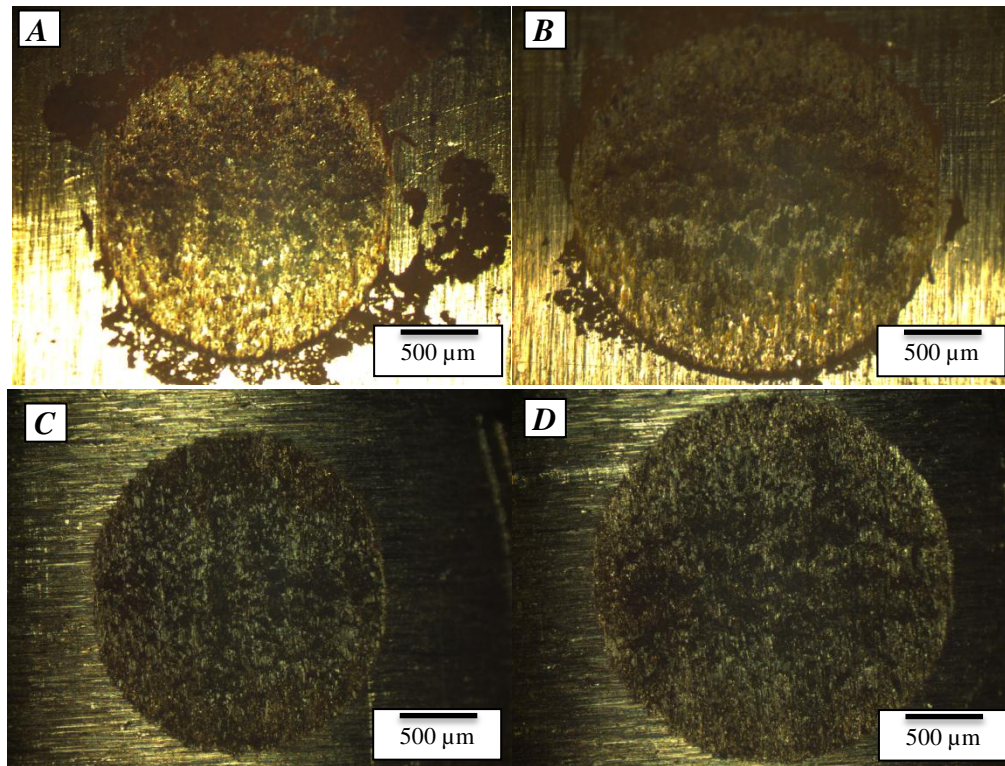


Figura 30. Superior: Patín de AISI 304, F normal 10N - Desplazamiento de 50 μm (a) y 70 μm (b).
Inferior: Tubo I 800, F normal 10N - Desplazamiento de 50 μm (c) y 70 μm (d).

Se comparó en la Fig. 31 también con 50x el desgaste producido para una fuerza normal de 10N y un desplazamiento de 50 μm en los dos materiales del patín, observándose que para el AISI 304 el tamaño del *scar* es menor que para el AISI 420, correspondiendo con su mayor dureza.

Se observó que el tipo de desgaste corresponde al régimen de *gross slip*, y se determinó el volumen removido para cada ensayo, a partir del diámetro medio de los *scars* y el radio del elemento que produce la marca [13], el cual es el mismo para todos los ensayos y se corresponde con el radio del tubo, según la Ec. 10.

$$V_f = \frac{\pi}{24} * [16R^3 - (8R^2 + D_m^2) * \sqrt{4R^2 - D_m}] \quad \text{Ec. 10}$$

Se determinó la constante de desgaste en función del volumen removido, la carga normal aplicada y la distancia total de deslizamiento “S” (igual al producto del desplazamiento total de un ciclo por el número de ciclos del ensayo), según la Ec. 11[14].

$$K = \frac{V_f}{F_N * S} \quad \text{Ec. 11}$$

Los resultados de los parámetros calculados se muestran en la Tabla 3.

Con el aumento de amplitud de 50 μm a 70 μm se observó que el aumento del volumen removido se correspondía con el mayor tamaño de *scar*. Lo mismo para la mayor zona de desgaste en el patín de AISI 420.

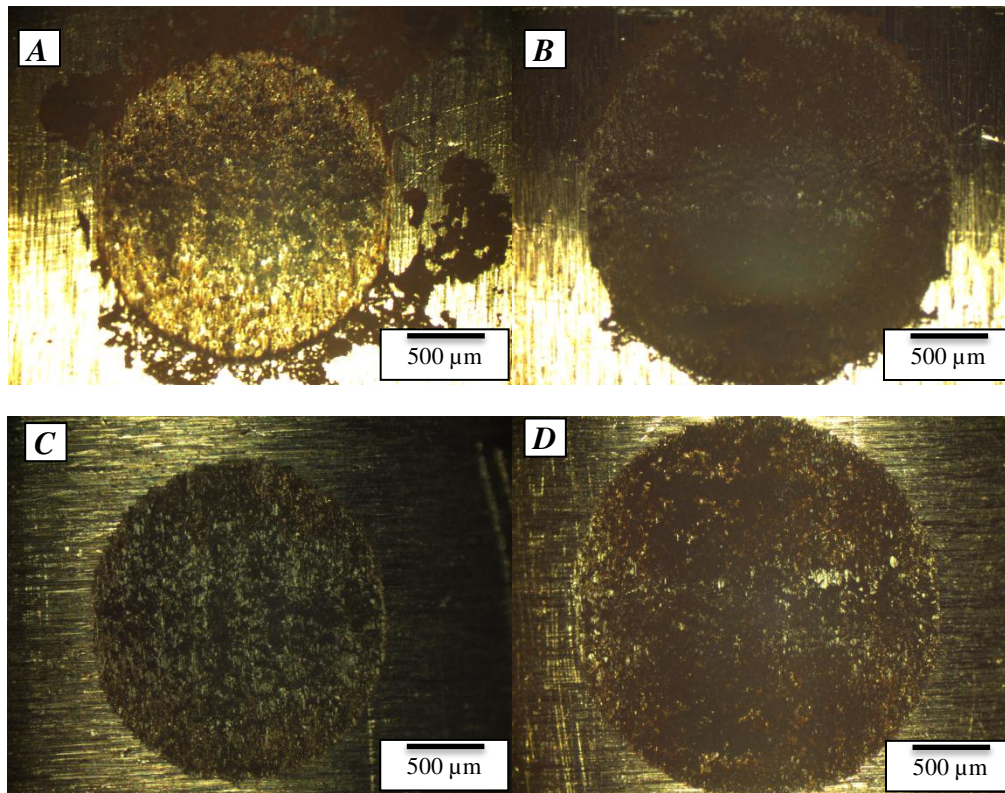


Figura 31. Superior: F normal 10N, desplazamiento de 50 μ m - Patín de AISI 304 (a) y de AISI 420 (b). Inferior: Tubos de 1 800 correspondientes al Patín de AISI 304 (c) y de AISI 420 (d).

RÉGIMEN: Gross Slip																
	Materiales Patín y Tubo	Detalle		DI (mm)	DII (mm)	Radio de tubo cruzado		Diámetro medio Dm (mm)	Área (mm ²)	Perímetro (mm)	Verificación Dm (mm)	Volumen removido Vf (mm ³)	Diámetro de Feret dF (mm)	Factor de Forma SF	Constante de desgaste K (mm ³ /Nm)	K (m ² /N) (Pa ⁻¹)
		F (N)	d (μm)			R (mm)	R (mm)									
Ensayo 1	AISI 304	10	50	1,685	1,754	7,94	1,720	2,400	5,493	1,748	0,054	1,754	0,993	2,71E-05	2,7138E-14	
	Incoloy 800			1,656	1,838	7,94	1,747	2,443	5,545	1,762	0,058	1,839	0,920	2,89E-05	2,8912E-14	
Ensayo 2	AISI 304	10	70	2,101	2,016	7,94	2,059	3,302	6,442	2,050	0,112	2,076	0,975	3,99E-05	3,9882E-14	
	Incoloy 800			2,047	2,088	7,94	2,068	3,344	6,483	2,063	0,114	2,092	0,973	4,06E-05	4,0604E-14	
Ensayo 4	AISI 420	10	50	2,084	2,163	7,94	2,124	3,538	6,676	2,120	0,127	2,171	0,956	6,33E-05	6,3255E-14	
	Incoloy 800			2,092	2,181	7,94	2,136	3,590	6,727	2,135	0,130	2,175	0,966	6,48E-05	6,4781E-14	

Tabla3. Parámetros de desgaste, gross slip

Las marcas obtenidas en los tubos, fueron de forma siempre más oval, lo que corresponde con factores de forma más alejados de la unidad.

Respecto de las constantes de desgaste, cuanto menor fue su valor, se manifestó mayor resistencia al desgaste, lo que corresponde con la Ec. 12, que relaciona el volumen removido, la constante y el trabajo de desgaste [5].

$$V_f = K * W_k \quad \text{Ec. 12}$$

En las imágenes de la Fig. 30 y 31 se observa que en la zona central de los *scars* existe una acumulación de debris y cambio en la dirección de las marcas de desgaste, lo que evidencia la existencia de rodadura (Fig. 32). Como consecuencia se induce una forma elíptica de los *scars* cuyo eje mayor coincide con la dirección del movimiento [15].

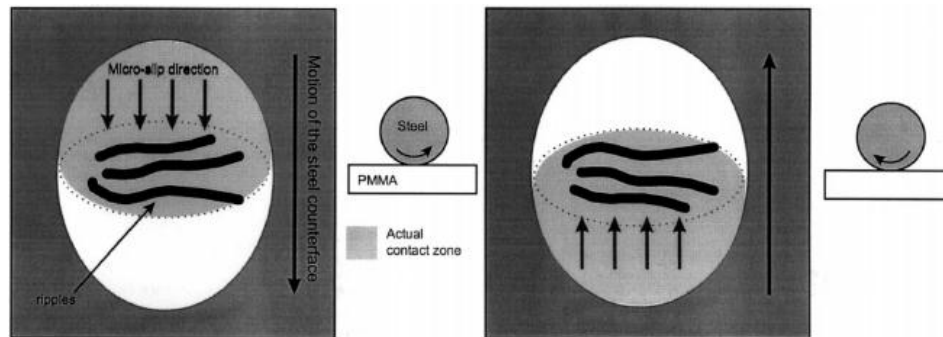


Figura 32. Zona central bajo condiciones de rodadura [15]

A reducir la amplitud de desplazamiento a 5 μm , y para una fuerza normal de 10N se observó que la superficie de desgaste en el par I800/AISI304 corresponde al régimen de *stick*. El daño producido en el patín fue menor al daño en el tubo, donde además de una marca central se observaron marcas en la parte superior e inferior lo que indica la existencia de rodadura, según se muestra en la Fig. 33.

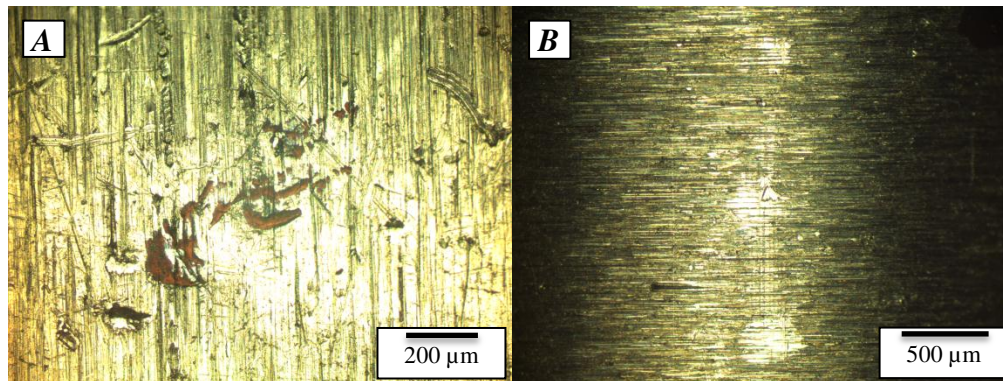


Figura 33. Patín (a) y tubo (b) para el par I800/AISI 304, 10N, 5 μm

En los restantes ensayos no se produjo el mismo tipo de *scars*, sino que se observaron superficies muy reducidas de desgaste y poca o nula formación de óxidos, lo que corresponde a los regímenes de *slip-stick* [2], como se presenta en la Fig. 34.

Para la caracterización de estos regímenes se determinó el radio de presión según la teoría de contacto elástico de Hertz [16] y se comparó con el radio promedio observado en las imágenes de las Figs. 33 y 34. La Ec. 13 brinda el radio de contacto en función de la carga aplicada, el radio de curvatura y un módulo combinado de elasticidad, obtenido por la Ec. 14. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

$$a = \left(\frac{3PR}{4E^*} \right)^{1/3} \quad \text{Ec. 13}$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad \text{Ec. 14}$$

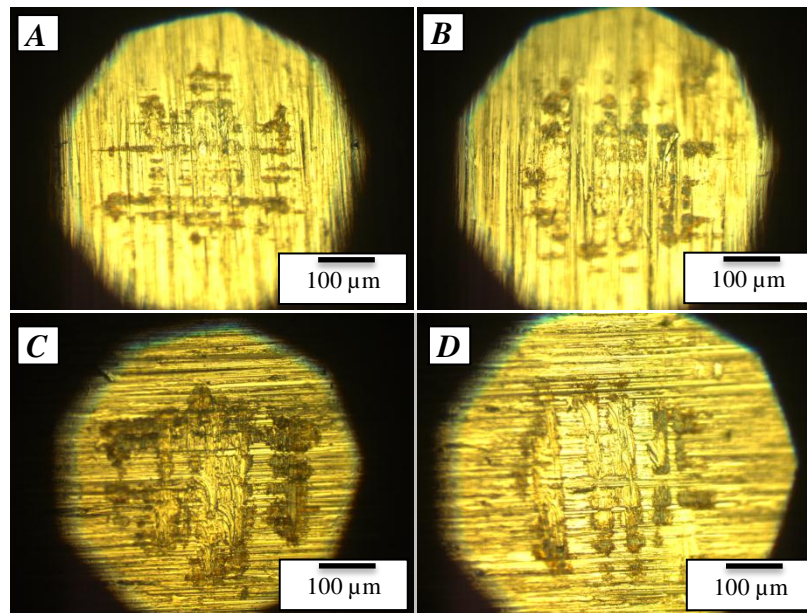


Figura 34. Patín AISI 304 (a), AISI 420 (b) y tubo I800 en contacto con patín AISI 304 (c) y AISI 420 (d) con 20N y amplitud de desplazamiento de 10 µm.

RÉGIMEN: *Parcial Slip - Stick*

	Materiales Patín y Tubo	Detalle		Radio de curvatura R (mm)	Módulos de Elasticidad				D1 (mm)	DII (mm)	Radio r (mm)	Radio Promedio rp (mm)	Radio de Presión según Hertz a (mm)
		F (N)	d (µm)		Longitudinal E (GPa)	Transversal G (GPa)	Coef. de Poisson "ν"	E* (Gpa)					
Ensayo 3	AISI 304	10	5	7,94	193	77	0,29	108,11	0,383	0,265	0,162	0,115	0,090
	Incoloy 800			7,94	196,5	73,4	0,339		0,126	0,142	0,067		
Ensayo 5	AISI 420	20	10	7,94	200	80,7	0,24	108,50	0,310	0,316	0,157	0,163	0,103
	Incoloy 800			7,94	196,5	73,4	0,339		0,351	0,327	0,169		
Ensayo 6	AISI 304	20	10	7,94	193	77	0,29	108,11	0,337	0,296	0,158	0,169	0,103
	Incoloy 800			7,94	196,5	73,4	0,339		0,363	0,356	0,180		

Tabla 4. Parámetros de desgaste, *parcial slip - stick*

Se observó que para el ensayo 3 el radio calculado según Hertz era muy próximo al medido, lo que define al régimen más próximo a la adherencia (*stick*), mientras que para los ensayos 5 y 6, la diferencia se hace mayor formándose un régimen combinado (*stick - slip*).

3.5 Análisis por perfilometría óptica

Para los dos ensayos realizados bajo norma ASTM G204 – 10, se realizó estudios de perfilometría óptica, caracterizando la profundidad del daño generado. Se obtuvo como resultado un modelo tridimensional de cada uno de los *scars* de tubo y patín, mostrado en la Fig. 35.

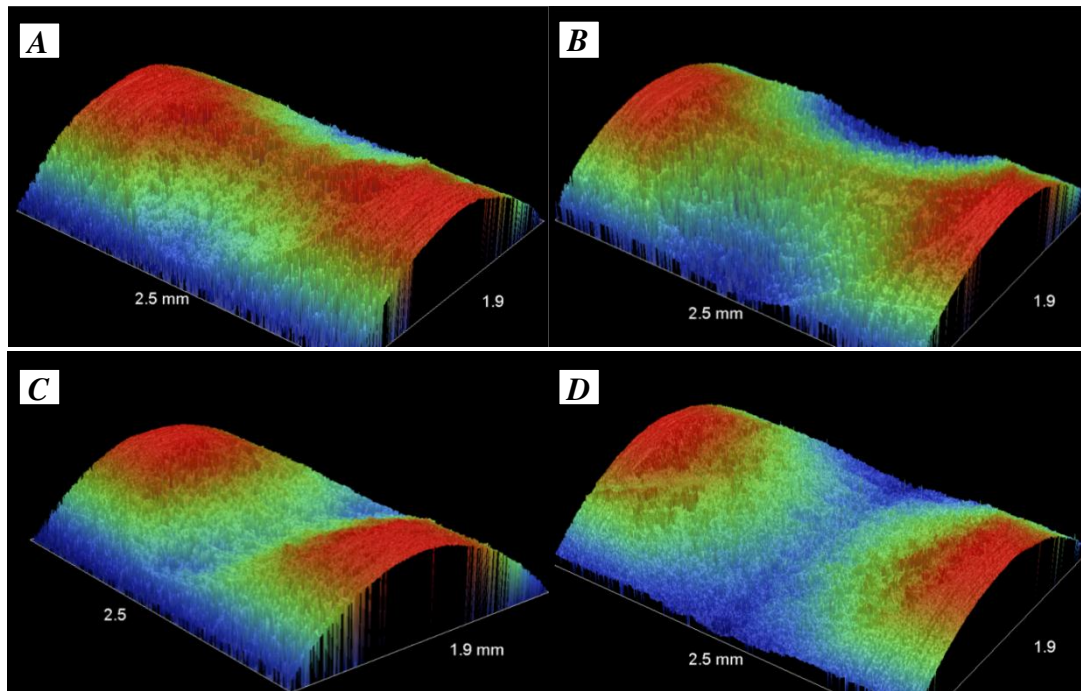


Figura 35. Superior: F normal 10N, desplazamiento de 50 μm - Patín de AISI 304 (a) y de AISI 420 (b). Inferior: Tubos de I 800 correspondientes al Patín de AISI 304 (a) y de AISI 420 (b).

La profundidad de desgaste puede obtenerse por la Ec. 15, donde α es el ángulo de contacto definido en la Ec. 16 (Fig. 36), en función del diámetro medio del *scar* y el radio de curvatura [5].

$$d = R * (1 - \cos \alpha) \quad \text{Ec. 15}$$

$$\alpha = \text{asen} \left(\frac{D_m}{2 * R} \right) \quad \text{Ec. 16}$$

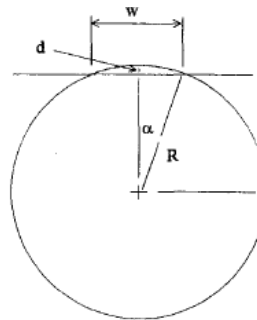


Figura 36. Parámetros de profundidad de desgaste [5].

En la Fig. 37 se muestran los perfiles de profundidad obtenidos para cada una de las muestras estudiadas, el cual se obtuvo en el diámetro mayor del *scar* en el sentido del desplazamiento.

En la Tabla 5 se compararon los datos obtenidos por cálculo y los determinados mediante el perfilómetro, y se observó que el valor calculado es mayor al medido mediante perfilometría. Esto es debido a que las superficies de contacto no siguen una geometría de desgaste constante, y a medida que el volumen removido se distribuye en un área mayor de la superficie del tubo, la profundidad disminuye y el *scar* deja de alejarse de la forma de casquete esférico. La verdadera profundidad de desgaste es menor a la estimada por la Ec. 15 [3].

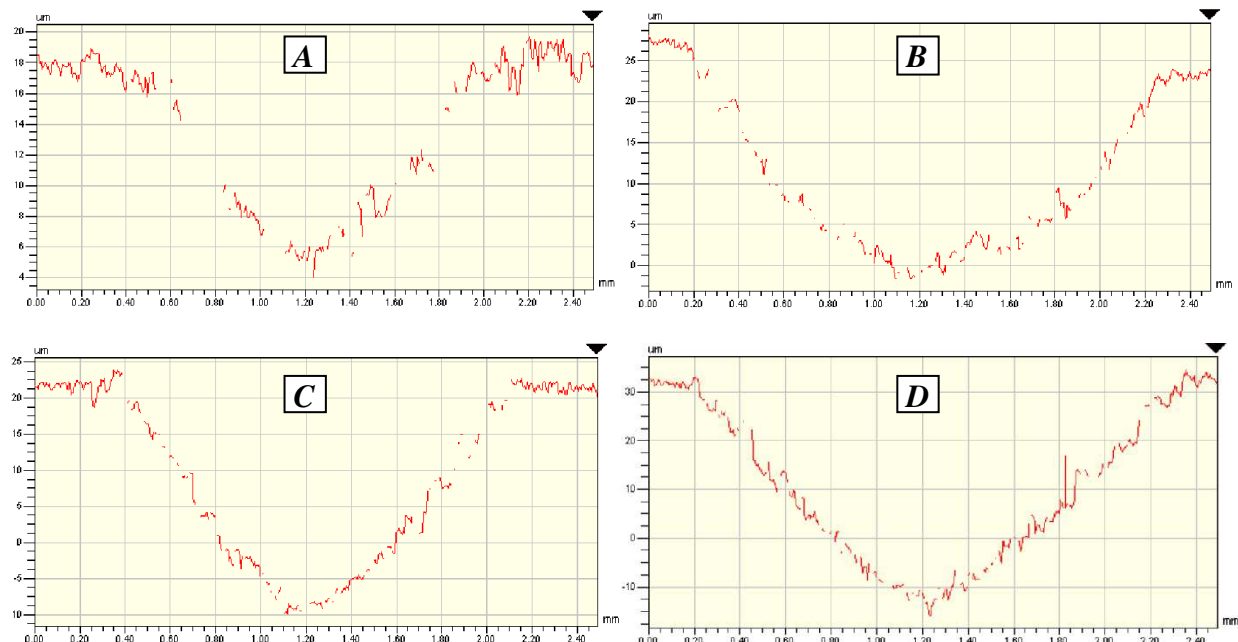


Figura 37. Superior: F normal 10N, desplazamiento de 50 μm - Patín de AISI 304 (a) y de AISI 420 (b). Inferior: Tubos de 1800 correspondientes al Patín de AISI 304 (c) y de AISI 420 (d).

RÉGIMEN: *Gross Slip* - Profundidad de desgaste

	Materiales Patín y Tubo	Detalle		Diámetro medio	Profundidad de desgaste			Error [%]
		F (N)	d (μm)		alfa [rad]	d [mm]	Medido [mm]	
Ensayo 1	AISI 304	10	50	1.7195	0.1085	0.047	0.015	211
	Incoloy 800			1.7469	0.1103	0.048	0.035	38
Ensayo 4	AISI 420	10	50	2.1235	0.1342	0.071	0.025	185
	Incoloy 800			2.1362	0.135	0.072	0.05	44

Tabla5. Profundidad de scar calculada y medida, con el error porcentual

Resulta de una gran importancia determinar la profundidad de desgaste en función de las condiciones de carga y deslizamiento, ya que se puede predecir la progresión de desgaste a en los tubos del generador de vapor y estimar su vida útil anticipándose a la falla [5].

3.6 Análisis por SEM

En la Fig. 38, se presentan diferentes zonas de daño producidas en la superficie de los patines de AISI 304 para desplazamientos de 50 μm y 70 μm , posterior a la limpieza por ultrasonido.

Para observar las características de remoción del material, se estudió con un mayor aumento la zona de desgaste. En este caso no se observaron grandes diferencias en el tipo de marca, presentándose un régimen de *gross slip*, con un mayor depósito de material en la zona del borde inferior, y una zona lisa en los bordes de la zona central donde se encuentra el eje de rodadura por

contacto. La formación de óxidos característica de este régimen, se observa como puntos de mayor brillo tanto en la zona central como en los bordes, dado que los óxidos no conductores se cargan eléctricamente durante el barrido del haz de electrones.

Las capas formadas en el desgaste por fretting difieren en su apariencia física, propiedades mecánicas, composición química y mecanismos de falla. Pueden presentarse 4 posibles situaciones distintas:

- NL (*no layer*): sin formación de capas, el desgaste es por desprendimiento de partículas.
- TL (*transfer layer*): formación de capas por transferencia de material en el contacto.
- MML (*mechanically mixed layer*): formación mixta de capas y partículas de ambos materiales del contacto.
- CL (*composite layer*): formación de capa compuesta por sinterizado a alta temperatura, con mayor dureza y de menor rugosidad [17].

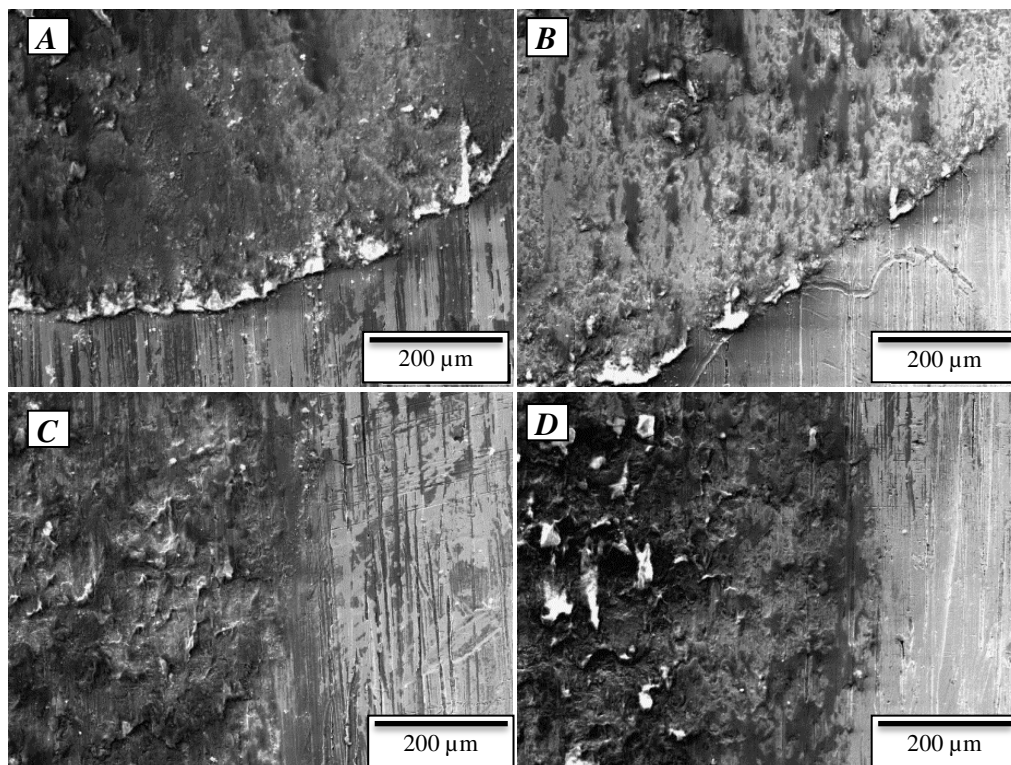


Figura 38. Superior: AISI 304, 10N, 50um, vista inferior derecha (a) y 70um, vista inferior derecha (b). Inferior: 50um, vista central derecha (c) y 70um, vista central derecha (d)

La Fig. 39 muestra las imágenes obtenidas de los ensayos bajo norma ASTM G204 – 10, sobre patines y tubos. Se observó que para el material AISI 420 las capas formadas eran del tipo MML con mayor cantidad de láminas y composición de óxidos, mientras que en el patín de AISI 304 se observan mayores líneas de abrasión con zonas en donde se observa láminas del tipo CL de baja rugosidad y bordes bien definidos.

En los tubos la formación de capas fue menor a los patines, observándose zonas del tipo TL y MML.

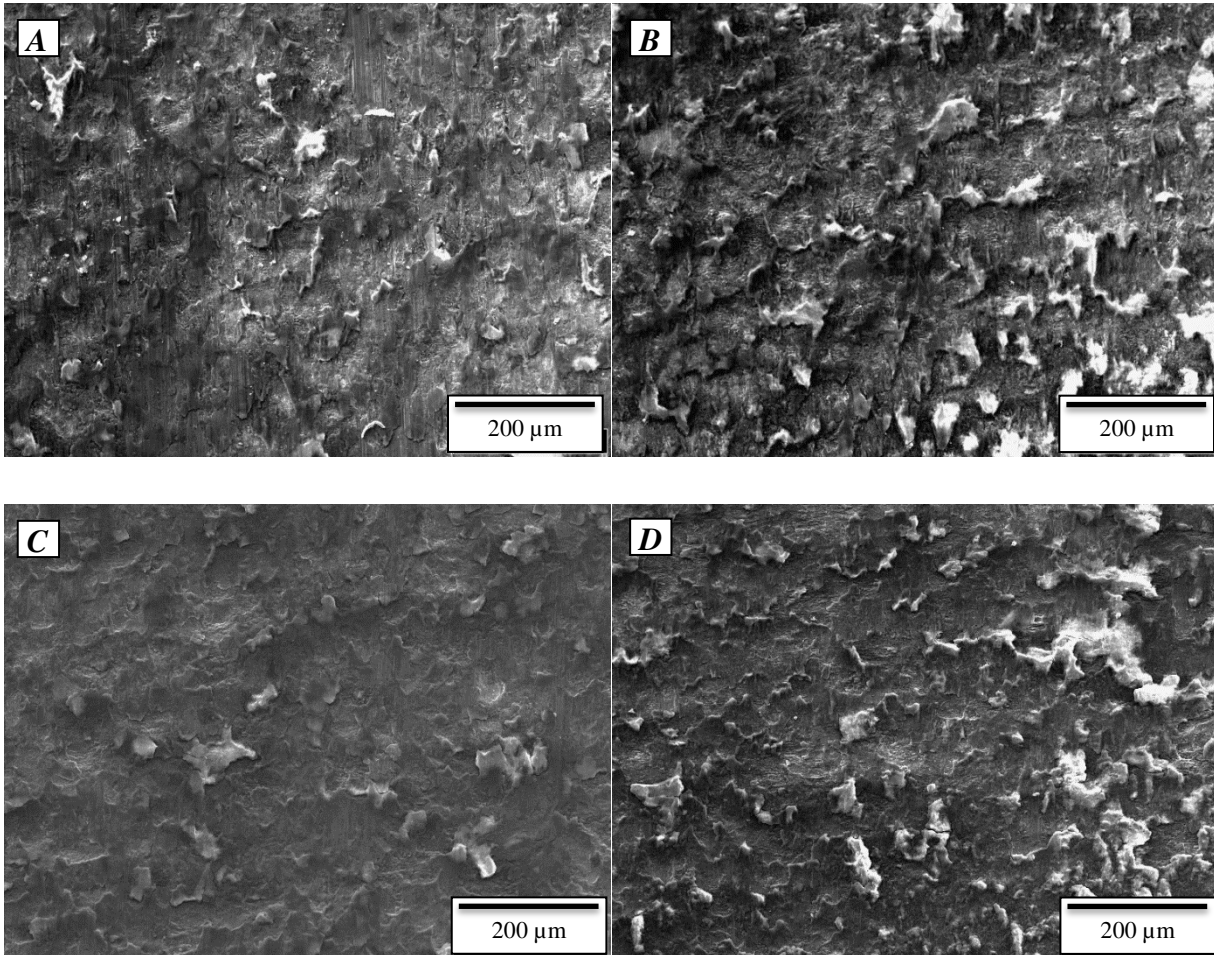


Figura 39. Superior: Patín de AISI 304, F normal 10N - Desplazamiento de 50 μm (a) y 70 μm (b).
Inferior: Tubo I 800, F normal 10N - Desplazamiento de 50 μm (a) y 70 μm (b).

Si se observa la Fig. 40, correspondiente al patín de AISI 304 para una amplitud de movimiento de 50 μm , se pueden observar las características propias de este tipo de capa superficial, CL, donde se forma una capa con deformación plástica por temperatura que incluye óxidos complejos de Fe - Cr - Ni, agrietamiento de capas y mayor dureza superficial lo que origina marcas de abrasión en el sentido del movimiento.

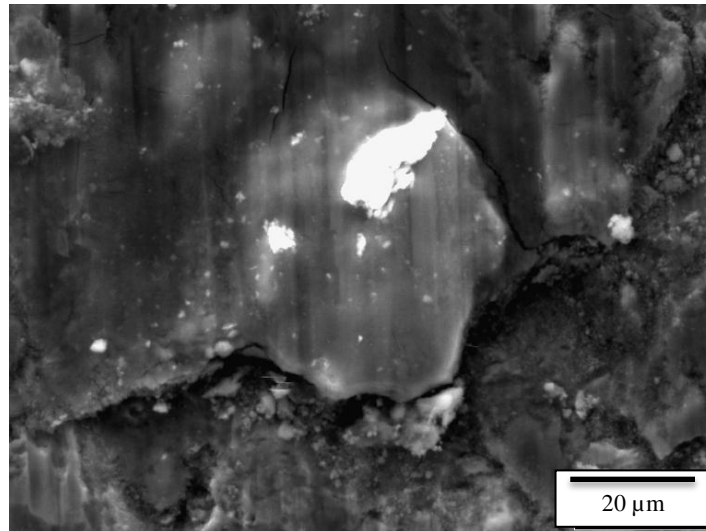


Figura 40. Patín de AISI 304, F normal 10N, desplazamiento de 50 μm .

Por el contrario, al observar la Fig. 41 correspondiente al patín de AISI 420 para iguales condiciones de ensayo, se presenta el régimen de capa mixto MML, con presencia de capas no compactas y partículas desprendidas de las mismas.

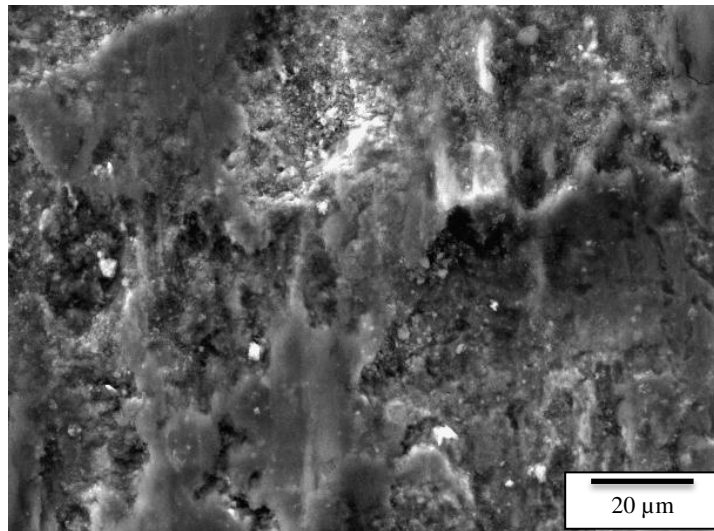


Figura 41. Patín de AISI 420, F normal 10N, desplazamiento de 50 μm .

Para el ensayo con el par I800/AISI 304 y 5 μm de amplitud de desplazamiento, se observó una deformación plástica sin formación de capas, correspondiente al régimen *stick*. En la Fig. 42. se muestra como el contacto del patín con el tubo produjo en este último el aplastamiento de las líneas superficiales de terminación del tubo.

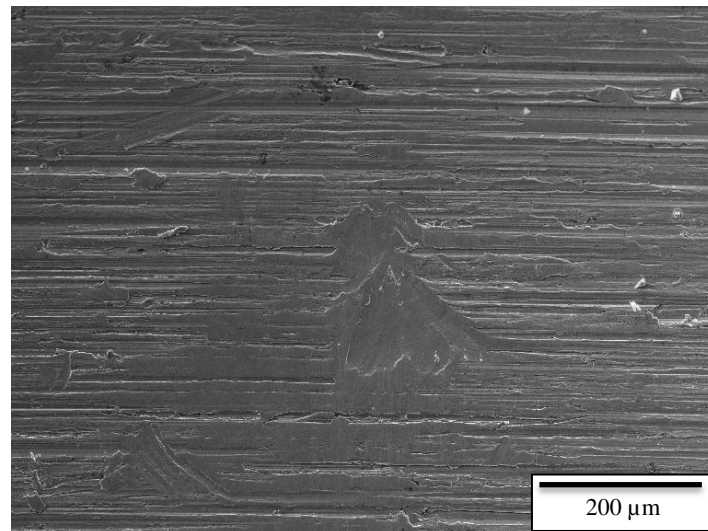


Figura 42. Superficie del tubo en contacto con patín de AISI 304, F normal 10N, desplazamiento de 5 μm .

3.7 Análisis por TEM

Para determinar el tamaño de las partículas desprendidas durante el desgaste, se observaron los *debris* obtenidos mediante TEM. Como resultado se encontró que los tamaños de las partículas eran muy diversos, variando desde unos cientos de nanómetros hasta conglomerados de partículas del orden de 1 o 2 micrones. En la Fig.43 se muestran partículas y conglomerados correspondientes a ensayos con AISI 304 y 420.

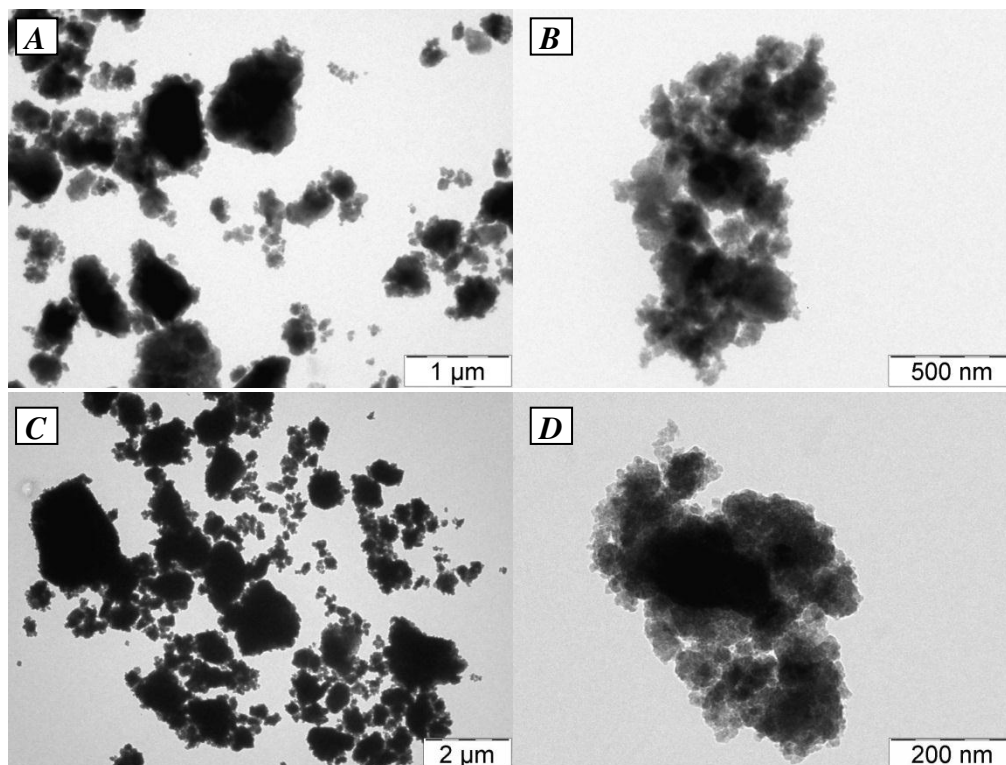


Figura 43. Debris obtenidos para 10N, 70 μm , AISI 304 (a-b), y para 50 μm , AISI 420 (c-d).

Al aumentar la magnificación, se observó que los aglomerados de partículas tenían una microestructura cristalina, con regiones que presentaron una estructura amorfa (Fig.44).

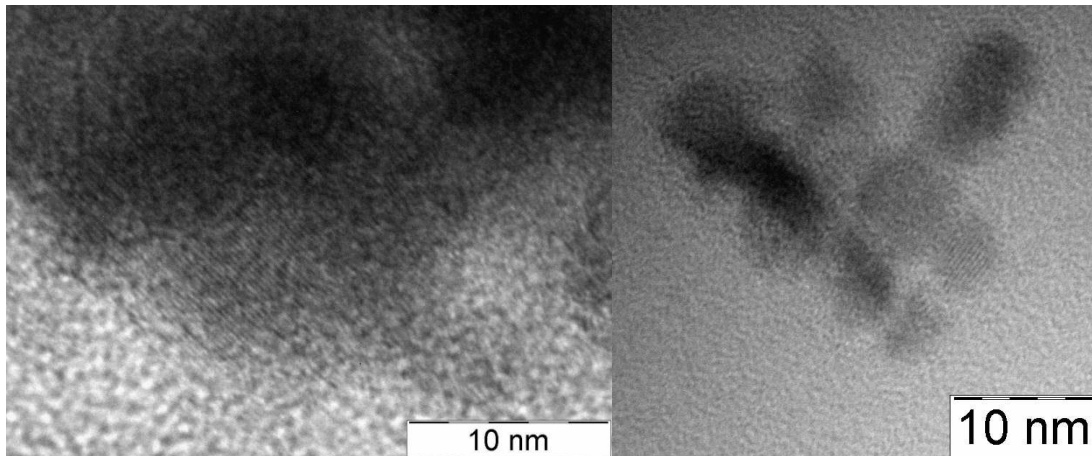


Figura 44. Detalle de microestructura de partículas, ensayo AISI 304, 10N, 50um.

Para determinar la composición elemental de los *debris* se realizó un análisis EDS en diferentes puntos (Fig. 45), obteniéndose que la presencia de Fe, Cr y Ni era variable en las diferentes partículas. Esto indicaría la formación de óxidos no estequiométricos.

La presencia marcada de oxígeno indica la formación de óxidos. Los picos de carbono y cobre corresponden a los materiales con los que se fabrica la grilla donde se adhieren los *debris*. En la Tabla 6 se muestran los resultados en porcentaje en peso para diferentes puntos y ensayos, sin considerar el oxígeno y los elementos externos.

Elemento	CrK	FeK	NiK
Partícula a	21.0	52.4	26.6
Partícula b	20.7	56.7	22.6
Partícula c	20.5	53.1	26.4

Tabla6. Composición *debris* de diferentes partículas, ensayo AISI 304, 10N, 50um.

El análisis de los patrones de difracción obtenidos para las diferentes partículas de los distintos ensayos sugiere una estructura de los *debris* del tipo (Ni, Fe) (Cr, Fe)₂ O₄. Dicha estructura se corresponde con cristales del tipo espinela (cúbica).

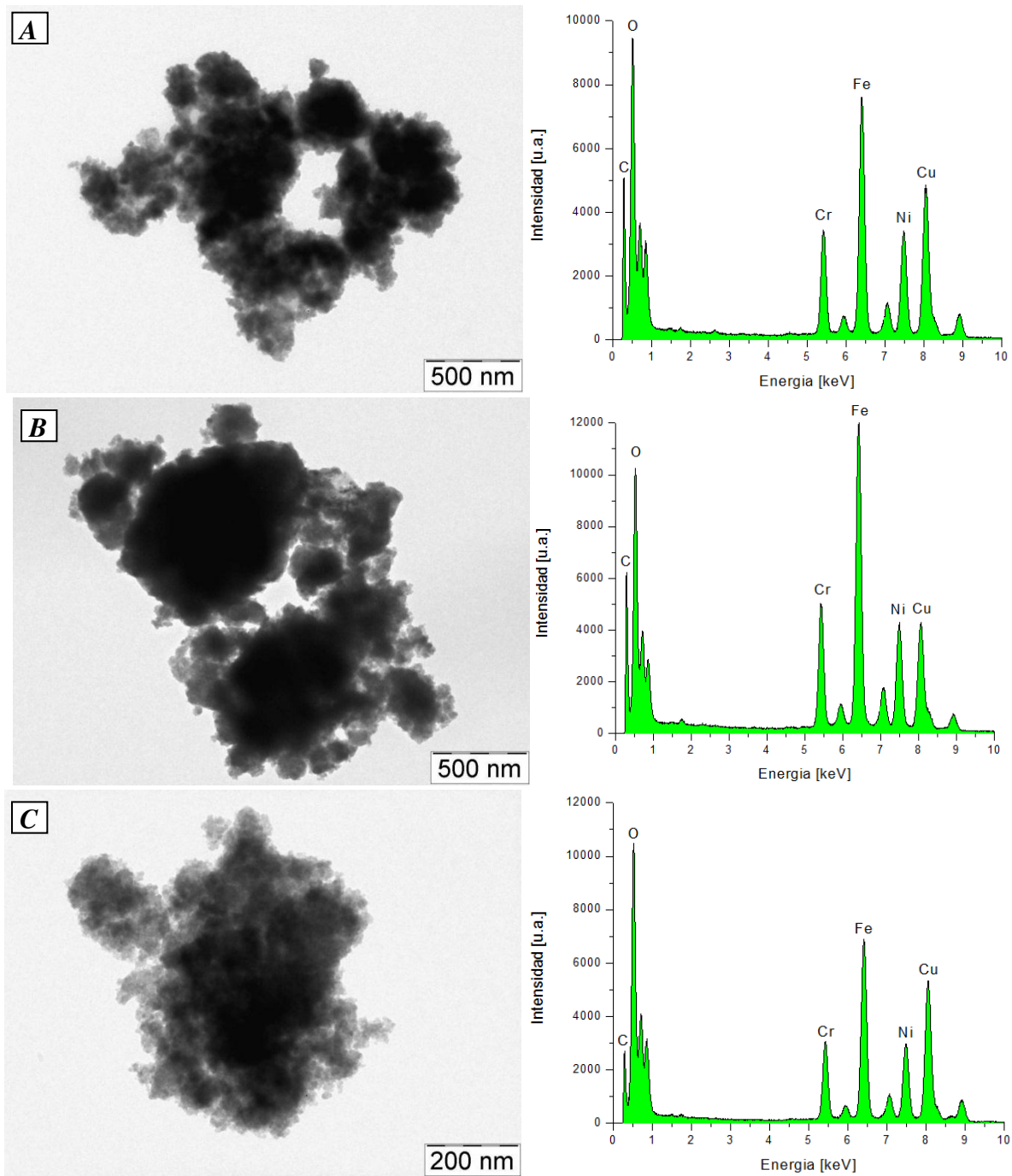


Figura 45. EDS de algunas de las diferentes partículas (a, b, c) del ensayo con AISI 304, 10N, 50 μ m.

En la oxidación de aleaciones basadas en Cr, Fe, Ni, predomina la formación de óxidos no estequiométricos del tipo espinela de estructura $(\text{Ni, Fe})(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$ [18,19], lo que coincide con las estructuras observadas. En las mismas, los iones Fe^{2+} ocupan los sitios tetraédricos mientras que los iones Fe^{3+} y Cr^{3+} ocupan los sitios octaédricos de la red [20]. En la Fig.46 se muestran una comparación de los patrones de difracción obtenidos, donde se ve la similitud de las estructuras.

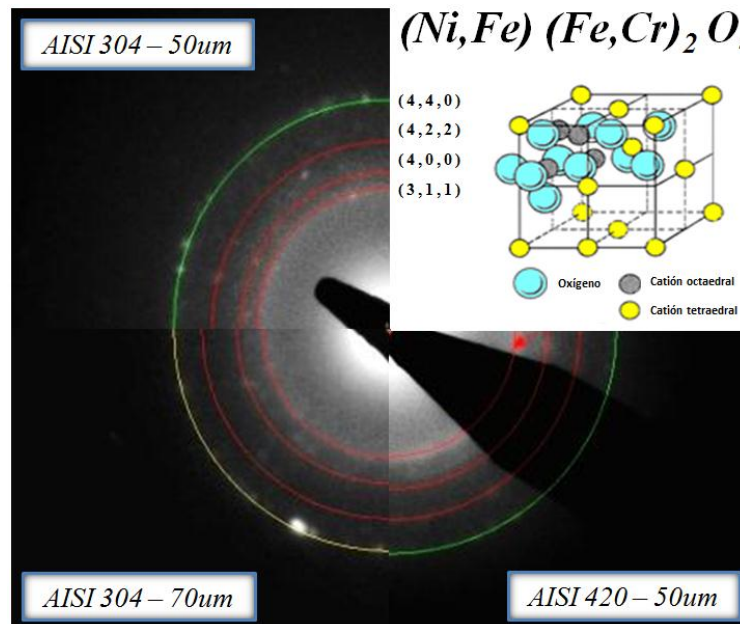


Figura 46. Patrones de difracción de la estructura espinela.

En la Fig.47 se muestran el campo oscuro y el campo claro de un aglomerado de partículas que permite verificar que si bien existen partículas de cientos de nanómetros, las mismas estas compuestas por una aglomeración de partículas cristalinas menores con tamaños entre los 5 y 20 nm, que son las que aparecen claras en el campo oscuro (Fig. 47 c).

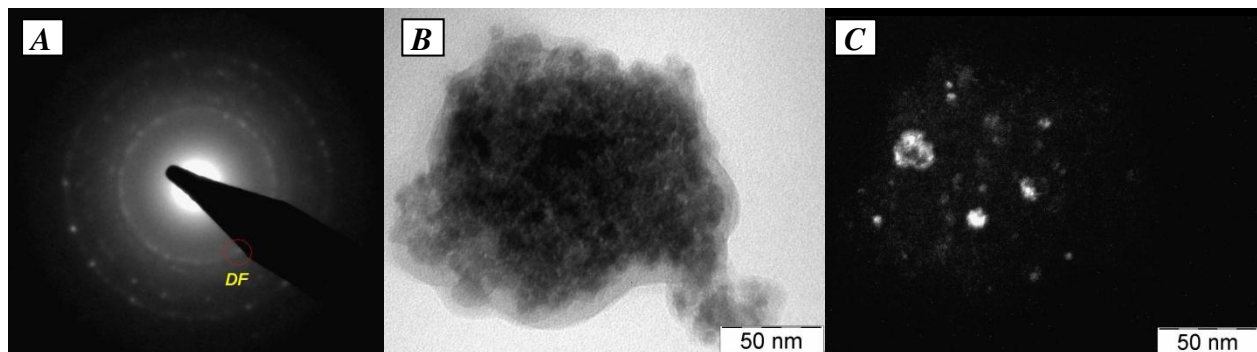


Figura 47. Patrón de difracción (a), bright field(b), dark field (c), ensayo AISI 420, 10N, 50um.

3.8 Regímenes de desgaste

Analizando la morfología de las curvas de fuerza tangencial en función del desplazamiento se pueden determinar los regímenes de fretting en los que se encuentra el par en contacto para las diferentes condiciones de ensayos.

Para los dos ensayos realizados con $F_N = 10N$ y un amplitud de desplazamiento $\delta = 50 \mu m$, se graficaron los datos obtenidos en una curva de fuerza tangencial en función del desplazamiento (Ft – D), para diferentes ciclos a lo largo del ensayo. Los resultados se presentan en las Figs. 48 y 49, para el caso de los pares I 800/AISI 304 e I 800/AISI 420, respectivamente.

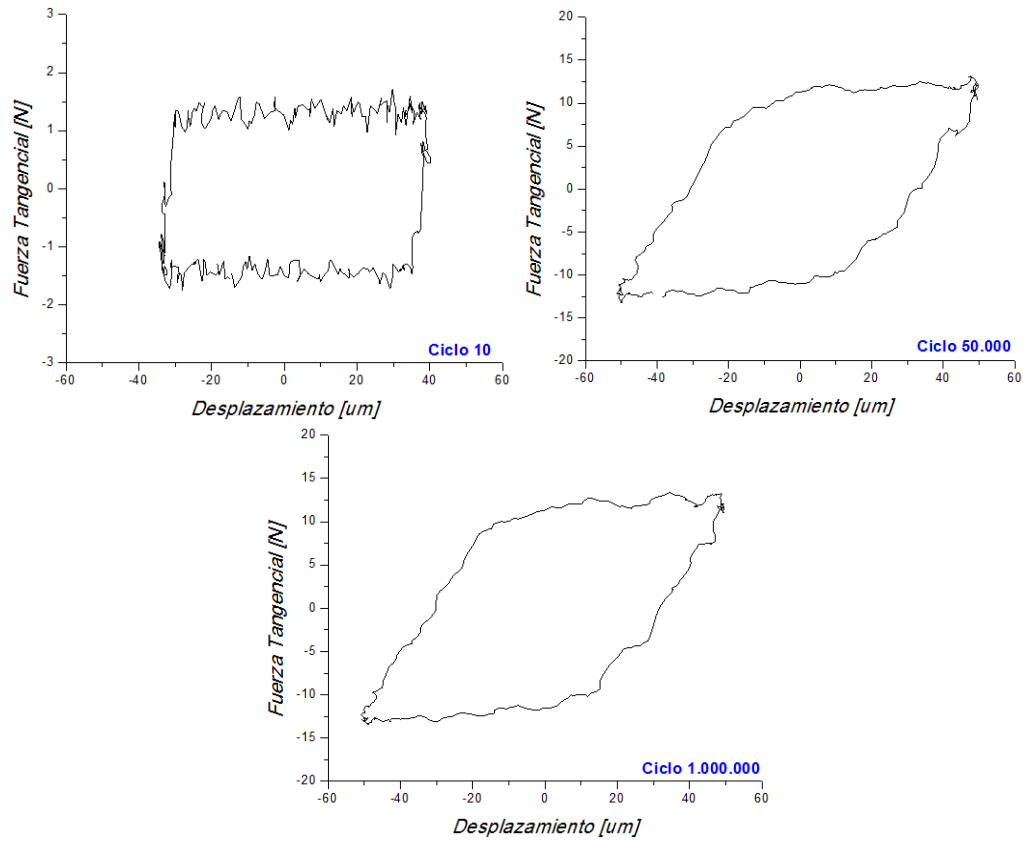


Figura 48. Evolución de la curva Ft-D para I 800/AISI 304 con $F_N = 10\text{N}$ y $\delta = 50\mu\text{m}$.

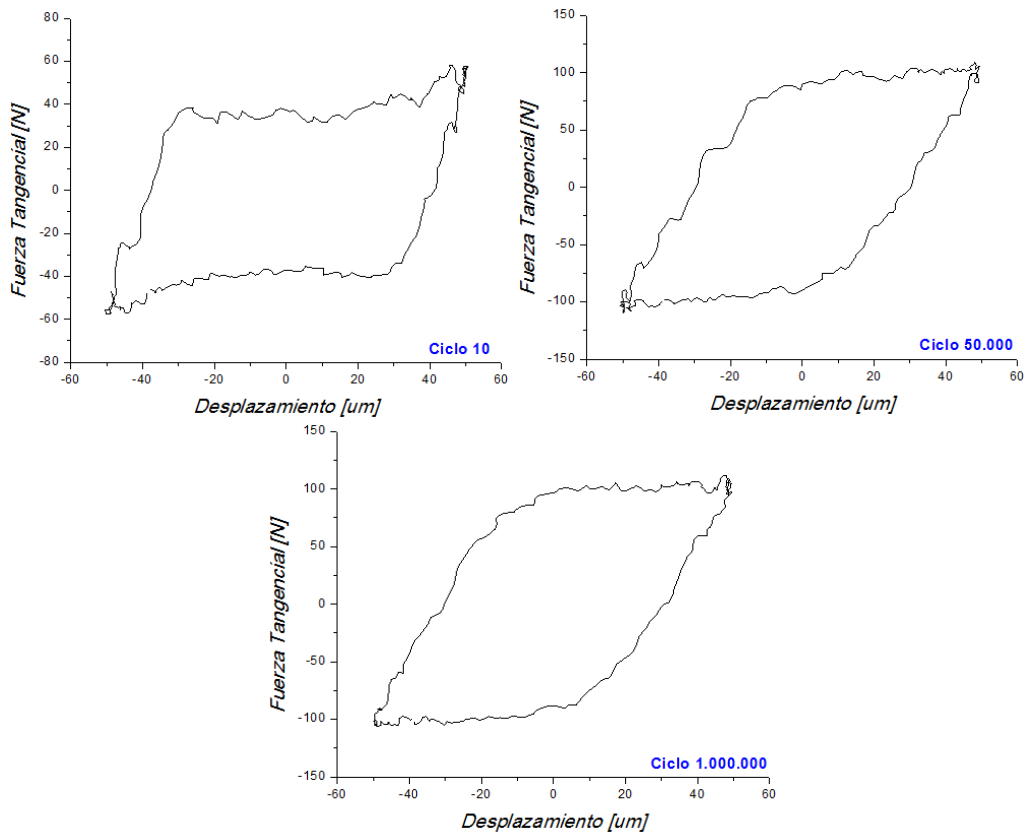


Figura 49. Evolución de la curva Ft-D para I 800/AISI 420 con $F_N = 10\text{N}$ y $\delta = 50\mu\text{m}$.

Durante los primeros ciclos de ensayo, se observó la fuerza tangencial se mantiene prácticamente constante en uno y otro sentido, lo que ocurre cuando se produce un deslizamiento completo en la región de contacto [3]. La forma de paralelepípedo que presenta la curva en cada ciclo se mantuvo con el incremento de ciclos. Al invertir la dirección del desplazamiento la relación entre $F_t - D$ fue lineal, lo que se corresponde con un acomodamiento elástico en el contacto.

Esta forma característica del diagrama se corresponde al régimen de deslizamiento total o *gross slip*, como se había demostrado en el análisis de la superficie de contacto mediante MO y SEM, el cual se buscaba obtener al aplicar las condiciones de ensayo prevista por la norma ASTM G204[1].

Con ambos materiales se obtuvo el mismo régimen de deslizamiento, sin embargo para el contacto con el AISI 304 se obtuvieron fuerzas tangenciales del orden de 1.5 N durante los primeros 10 ciclos, y de unos 12 N para alto número de ciclos, mientras que en el contacto con el AISI 420 los valores fueron de 50 N a 100 N, respectivamente. Este incremento en la carga tangencial a igual carga de contacto solo es atribuible a una mayor adherencia entre las superficies del patín y el tubo para el caso del par de I 800/AISI 420 respecto al par I 800/AISI 304.

Al analizar los resultados obtenidos para los ensayos con $F_N = 20\text{ N}$ y $\delta = 10\ \mu\text{m}$, se observa una variación en el diagrama de $F_t - D$. La Fig. 50 presenta los diagramas para el par I 800/AISI 304, mientras que en la Fig. 51 se observan los gráficos correspondientes al par I 800/ AISI 420.

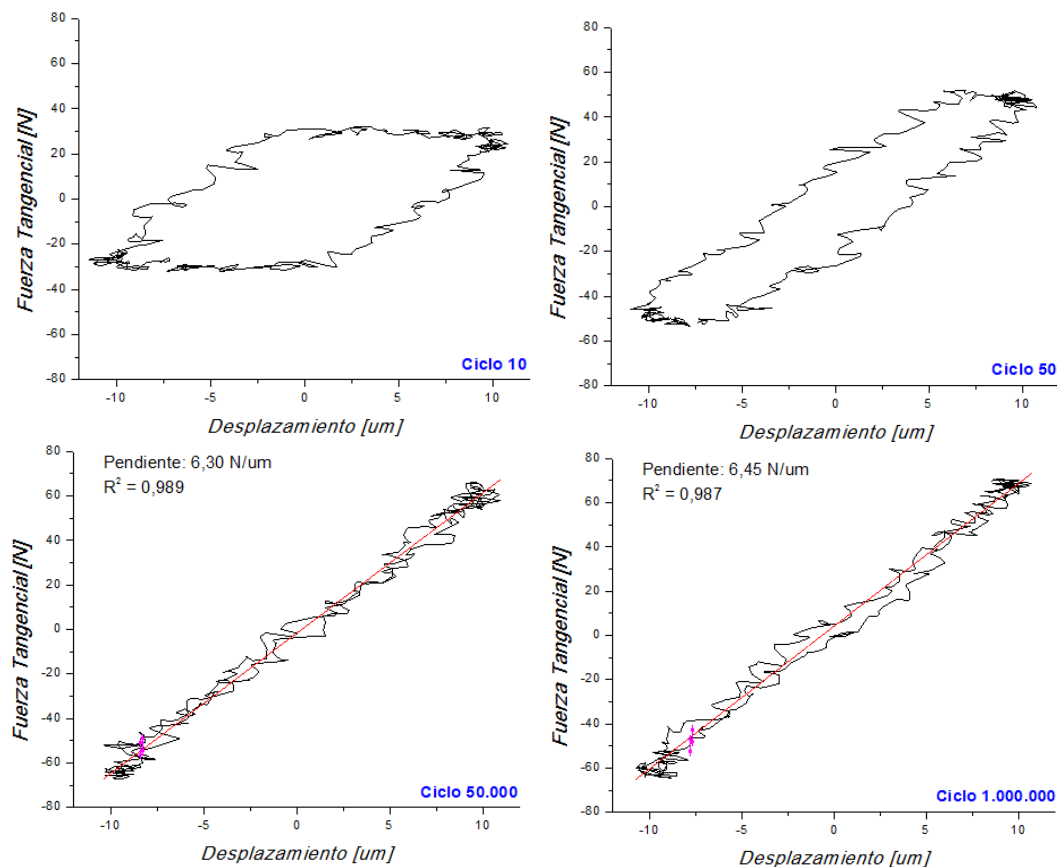


Figura 50. Evolución de la curva $F_t - D$ para I 800/AISI 304 con $F_N = 20\text{ N}$ y $\delta = 10\ \mu\text{m}$.

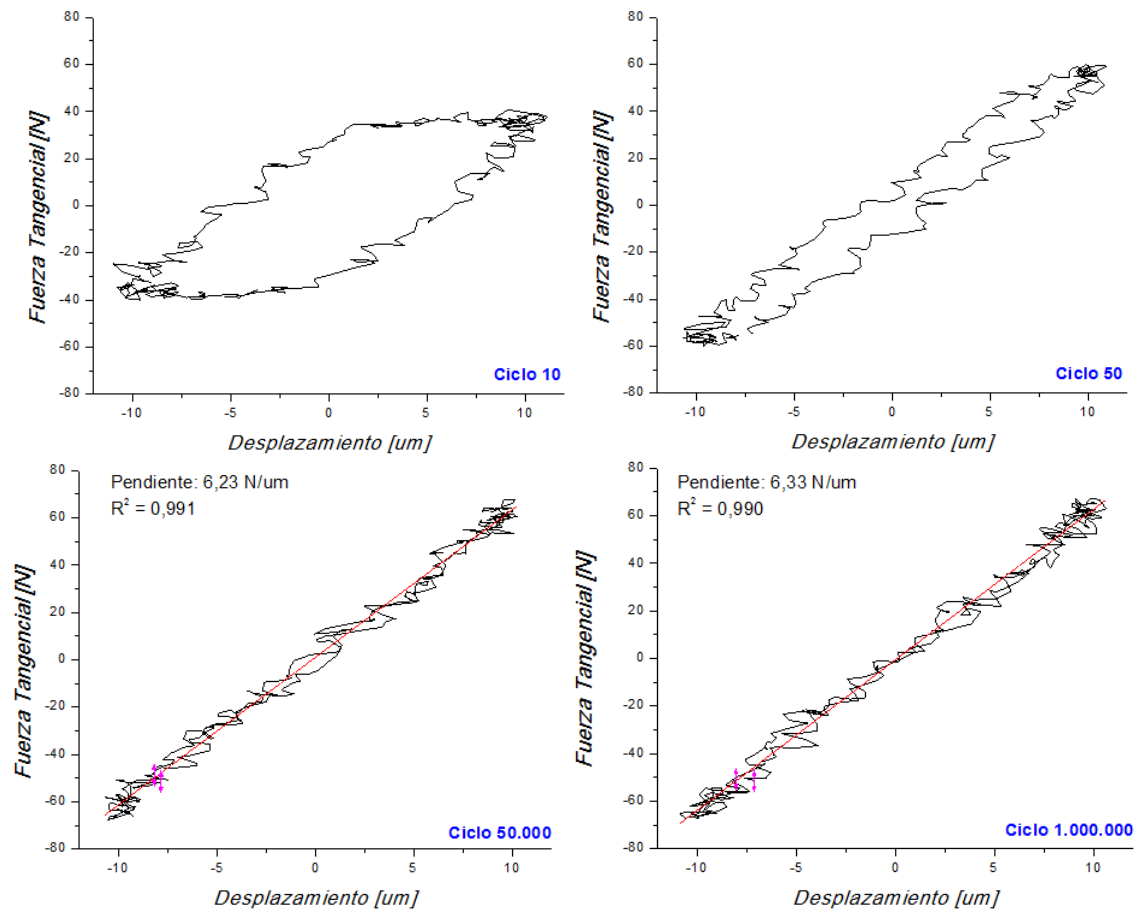


Figura 51. Evolución de la curva Ft-D para I 800/AISI 420 con $F_N = 20N$ y $\delta = 10\mu m$.

Durante los primeros 10 ciclos se observó un diagrama de tipo romboidal, donde si bien la carga permanece constante durante una parte del semiciclo, indicando que se produjo al menos parcialmente un deslizamiento [3], existe un importante acomodamiento elástico en el mismo, llevando a que la curva Ft – D pase tener la forma de paralelepípedo a la actual forma romboidal. Al avanzar el ensayo, cerca de los 50 ciclos, la componente elástica aumenta llevando a la curva pase de su forma romboidal a una elipsoidal, disminuyendo la región de contacto en la cual existe el desplazamiento (responsable del acomodamiento elasto-plástico) y aumentando la adherencia.

Con el aumento del número de ciclos, la relación entre fuerza tangencial y el desplazamiento se vuelve lineal, eliminándose el deslizamiento y pasando la zona de contacto a estar en adherencia. Esta variación de un ciclo elíptico a uno lineal es característica del régimen mixto *stick - slip* [3].

A diferencia de lo ocurrido en el régimen *gross slip*, el cambio de material no indujo una variación en las fuerzas tangenciales obtenidas, siendo del orden de 40 N para los primeros ciclos y alcanzando valores del orden de los 70N para un número de ciclos elevado. Para este régimen hubo una mayor adherencia entre las superficies para el par I 800/AISI 420 con respecto al par I 800/AISI 304, lo que se observa por la menor área dentro de la curva Ft – D a igualdad de número de ciclos.

Finalmente en el caso del par I 800/AISI 304 con $F_N = 10N$ y $\delta=5 \mu m$ se encontró un régimen de *stick*, donde la curva del diagrama $F_t - D$ es lineal y representa que no existe deslizamiento, solo se presenta una adherencia en la zona de contacto, cuyos resultados se presentan en la Fig. 52.

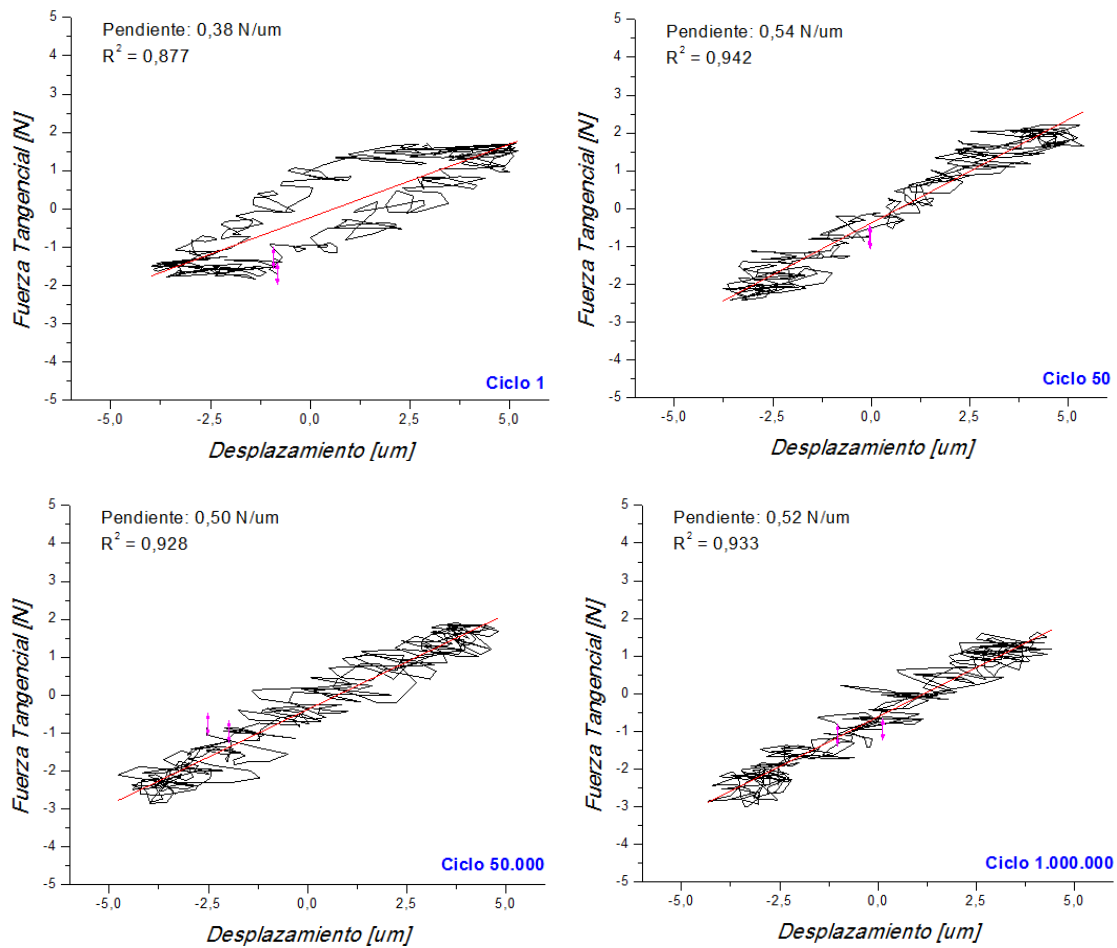


Figura 52. Evolución de la curva F_t - D para I 800/AISI 304 con $F_N= 10N$ y $\delta=5\mu m$.

4. Conclusiones

En este trabajo se estudió el fenómeno del daño por fretting en tubos de generadores de vapor de Incoloy 800 frente a soportes de acero AISI 304 y AISI 420, bajo diferentes condiciones de carga de contacto y amplitud de desplazamiento

Para los parámetros de ensayo definidos bajo ASTM G204-10 para el estudio del desgaste por fretting, se observó un régimen de deslizamiento total (*gross slip*) en ambos materiales.

Se encontró que el daño superficial, en base al volumen removido y la profundidad máxima del *scar* fue mayor para el par I800/AISI 420 en comparación con el par I800/AISI304.

En el par I 800/304 se estudió la variación del desgaste con el aumento de la amplitud de desplazamiento, hallándose que un aumento de amplitud de desplazamiento de 50 a 70 μm llevó a un aumento del volumen removido y tamaño de *scar*, mientras que una disminución de la misma de 50 a 5 μm originó que el sistema se encuentre en un régimen de adherencia (*stick*), sin la presencia de daño superficial.

Al variar la carga a 20N con una amplitud de desplazamiento de 10 μm se observó un régimen mixto de deslizamiento parcial o *stick – slip*, en el cual si bien se presentó un daño superficial menor, no se produjo remoción de material en las superficies en contacto.

Para aquellos ensayos en los cuales se desprendió material, las partículas generadas no modificaron su morfología ni estructura ante el cambio de materiales en contacto ni amplitud de desplazamiento, hallándose partículas micrométricas las que estaban formadas por aglomerados de partículas cristalinas de 5-10nm con una estructura del tipo $(\text{Ni}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2 \text{O}_4$.

5. Agradecimientos

A Dios por poner esta oportunidad en mi camino, y a toda mi familia y amigos por apoyarme incondicionalmente en mis proyectos.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica y al Instituto Balseiro, por abrir sus puertas y transmitir el trabajo y conocimiento adquiridos en sus años de desarrollo y crecimiento.

A la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Rafael, por brindarme los medios formales para que esta propuesta se concrete, en pos de que pueda transferir posteriormente la experiencia vivida.

Al equipo organizador de las Pasantías de Verano 2015, Facundo Castro, Pierre Arneodo, y Javier Curiale, por su compañía, preocupación y hospitalidad, tanto en el ámbito científico y tecnológico como en el crecimiento de virtudes y valores humanos.

A mis compañeros en esta pasantía, con quienes compartimos no solo conocimientos y experiencias, sino que formamos realmente un equipo de servicio y un ambiente de alegría.

A todo el equipo de trabajo de la División Física de Metales, por compartir su experiencia y laboratorios, a Simón Claramonte por la ayuda brindada en el estudio de perfilometría óptica, y a Alejandro Yawny por el interés manifestado en el presente trabajo y su ayuda en el desarrollo de los ensayos de fretting.

Finalmente, un agradecimiento muy especial a mi director Sergio Soria, quien me acompañó durante este proceso de experiencia y aprendizaje, dedicándose desinteresadamente a los ensayos, compartiendo todos sus conocimientos adquiridos, y preocupándose por mi crecimiento profesional más allá de lo estrictamente relacionado al trabajo desarrollado.

6. Referencias

- [1] ASTM G204-2010, Standard Test Method for Damage to Contacting Solid Surfaces under Fretting Conditions.
- [2] O. Vingsbo, S. Söderberg, On fretting maps, *Wear* 126 (1988) 131-147.
- [3] M.H. Zhu, Z.R. Zhou, On the mechanisms of various fretting wear modes, *Tribology International* 44 (2011) 1378–1388
- [4] P.E. MacDonald et al., *Steam Generator Tube Failures*, NUREG CR-6365, INEL (1996).
- [5] F.M. Guérout, M.J. Fisher, Steam generator fretting wear damage: A summary of recent findings, *Journal of Tribology* 121 (1999) 304-310.
- [6] M. Helmi Attia, Fretting fatigue and wear damage of structural components in nuclear power stations—Fitness for service and life management perspective, *Tribology International* 39 (2006) 1294–1304.
- [7] Special Metal Corporation, Publication Number SMC-046: INCOLOY® alloy 800 (2004).
- [8] ASTM A276-2004, Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes.
- [9] ASTM E8M-2004, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials.
- [10] S.R. Soria, Defectos inducidos por la irradiación con iones de helio en aleaciones de aluminio, Tesis de Maestría en Ciencias Físicas, Instituto Balseiro (2012).
- [11] W. S. Rasband, “ImageJ” <http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- [12] D.W. Hetzner et al., Comparing Binary Image Analysis Measurements – Euclidean Geometry, Centroids and Corners, *Microscopy Today* 16 (2008) 10-17.
- [13] P. De Baets et al., Characterisation of the fretting wear of unlubricated steel surfaces based on the comparison of wear results obtained by different methods, *Wear* 208 (1997) 169-176.
- [14] Ibrahim Gunes, Investigation of Tribological Properties and Characterization of Borided AISI 420 and AISI 5120 Steels, *Trans. Indian Inst. Met.* (2014) 359–365.
- [15] B.J. Briscoe et al., Fretting wear behaviour of polymethylmethacrylate under linear motions and torsional contact conditions, *Tribology International* 31 (1998) 701–711.
- [16] K.L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge (2003).
- [17] A. Pauschizft et al., Mechanisms of sliding wear of metals and alloys at elevated temperatures, *Tribology International* 41 (2008) 584–602.
- [18] W. Kuang et al., Microstructural characteristics of the oxide scale formed on 304 stainless steel in oxygenated high temperature water, *Corrosion Science* 52 (2010) 4081–4087.
- [19] W. Kuang et al., The mechanism of oxide film formation on Alloy 690 in oxygenated high temperature water, *Corrosion Science* 53 (2011) 3853–3860.
- [20] S.R. Soria et al., Daño por fretting en tubos de Incoloy 800 frente a diferente materiales de soporte, Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM – CONAMET, 2014.

Autor: López Fabián Edgardo^{1*} – Directores: Sergio R. Soria^{2,3}, Alejandro Yawny^{2,3}

¹ Estudiante de Ingeniería Electromecánica – Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Rafael.

² División Física de Metales, Centro Atómico Bariloche – Instituto Balseiro, CNEA, S. C. de Bariloche, Argentina.

³ CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas).

* edgardlopez.utn@gmail.com

INTRODUCCIÓN

Fretting: daño producido por un movimiento oscilatorio de baja amplitud (del orden de 1 a 300 μm) entre dos materiales en contacto [1]. En los tubos de generadores de vapor (TGV) es uno de los mecanismos de daño más importantes, debido a vibraciones inducidas por flujo [2].

MÉTODO EXPERIMENTAL

TGV: Incoloy®800 (I 800).

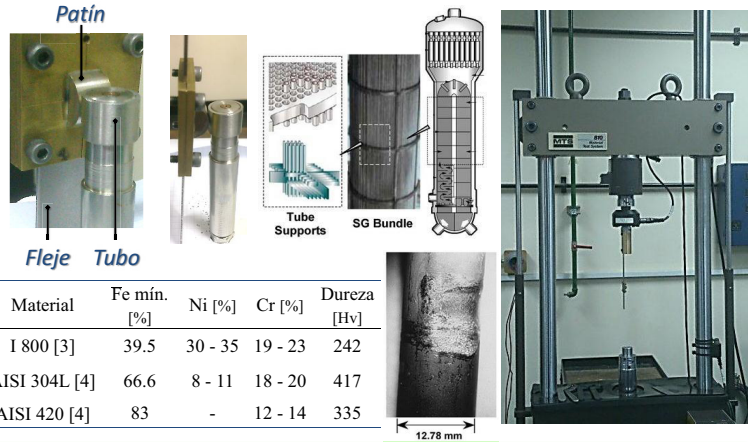
Patín: AISI 304L – AISI 420.

Ensayos: Desgaste (ASTM G204 - 10) – 10N, 50 μm , 13Hz, 1E6 ciclos .
Variación de carga (20N) y desplazamiento (10 μm).

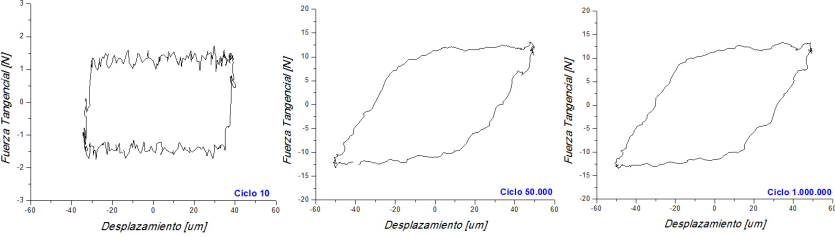
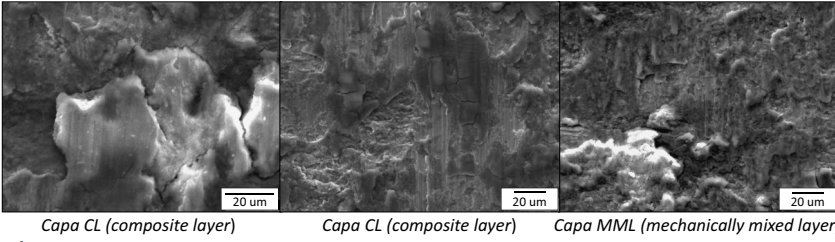
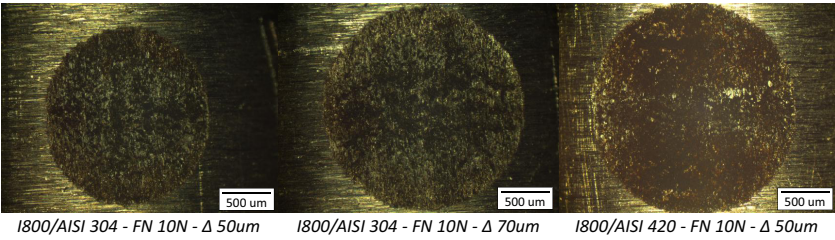
Caracterización superficial: SEM, EDS, OM

Caracterización de partículas: TEM, EDS

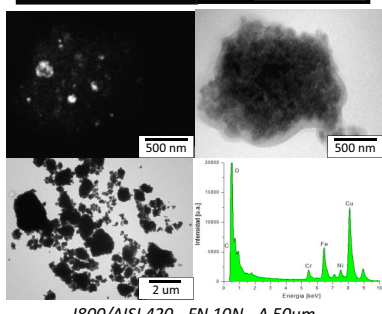
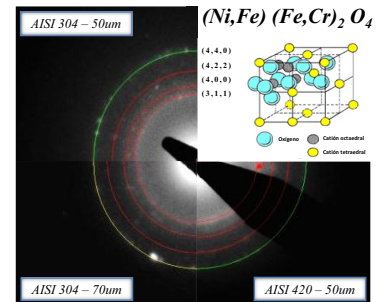
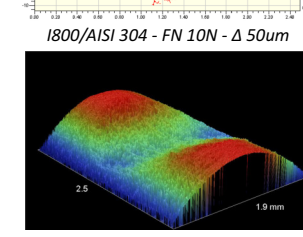
Caracterización del desgaste: Perfilometría Óptica



RESULTADOS – RÉGIMEN GROSS SLIP

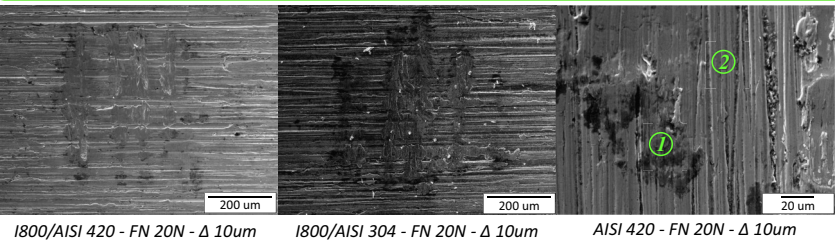


Par	Vf (mm ³)	K (Pa ⁻¹)
AISI 304 (10N-50 μm)	0.054	2.71E-14
AISI 304 (10N-70 μm)	0.112	3.99E-14
AISI 420 (10N-50 μm)	0.127	6.33E-14

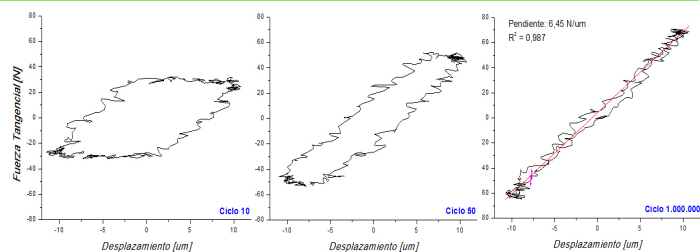


Par	Profundidad Scar [μm]
AISI 304 (10N-50 μm)	35
AISI 420 (10N-50 μm)	50

RESULTADOS – RÉGIMEN MIXTO STICK - SLIP



Elemento	CrK	FeK	NiK
%Peso (1)	16.62	67.64	15.74
%Peso (2)	13.45	86.18	00.38



AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al equipo organizador de las Pasantías de Verano 2015 del Instituto Balseiro Facundo Castro, Pierre Arneodo, y Javier Curiale, al equipo de trabajo de la División Física de Metales, a Simón Claramonte por la ayuda en perfilometría óptica, y en especial a sus directores Sergio Soria y Alejandro Yawny por el tiempo, interés y apoyo brindado durante el trabajo realizado.

REFERENCIAS

- [1] ASTM G204-2010, Standard Test Method for Damage to Contacting Solid Surfaces under Fretting Conditions.
- [2] F.M. Guéroult, M.J. Fisher, Steam generator fretting wear damage: A summary of recent findings, Journal of Tribology 121 (1999) 304-310.
- [3] Special Metal Corporation, Publication Number SMC-046: INCOLOY® alloy 800 (2004).
- [4] ASTM A276-2004, Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes

CONCLUSIONES

- Para los parámetros de ensayo definidos bajo ASTM G204-10 se observó un régimen de deslizamiento total (*gross slip*). Con la variación de parámetros a 20N - Δ 10 μm se observó un régimen mixto de *stick - slip*.
- Se observó que el volumen removido en el par 1800/AISI 420 era mayor que para el par 1800/AISI304.
- Para el par 1800/304, el aumento de amplitud de desplazamiento significó un aumento del volumen removido y tamaño de *scar*.
- Los *debris* generados varían en tamaño, siendo aglomerados de partículas de 5-10nm con una estructura del tipo (Ni, Fe) (Fe, Cr)₂ O₄.

Instituto Balseiro – Centro Atómico Bariloche – CNEA

Informe Final Beca de Verano 2015



Universidad Nacional del Nordeste
Facultad de Ingeniería



**Efectos de nano-precipitados coherentes en la estabilidad de
fases y superelasticidad en aleaciones con memoria de forma de
Fe-Mn-Al-Ni**

Autor: Julián Medina

Ingeniería Electromecánica - Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de
Nordeste

Directores: Paulo La Roca, Marcos Sade, Alberto Baruj

Departamento de Física de Metales-Centro Atómico Bariloche- Comisión Nacional de
Energía Atómica

Febrero 2015

Resumen

Se obtuvieron botones de aleaciones FeMnAlNi con memoria de forma y, mediante procesos termomecánicos, se lograron muestras en forma de listones. Se realizaron tratamientos térmicos a 200° C con distintos tiempos de duración con el objetivo de evaluar la evolución de la precipitación coherente que da origen a la pseudoelasticidad en estas aleaciones. A partir de estas distintas condiciones, se realizaron mediciones de resistividad y dilatometría en función de la temperatura y con ello se determinaron las temperaturas de transformación martensítica y magnética donde se puso en evidencia el efecto del ciclado. Se realizaron ensayos mecánicos para determinar el grado de reversibilidad pseudoelástica en las distintas condiciones de precipitación. Finalmente, mediante TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión) se evaluaron las distribuciones y tamaños de los nano-precipitados de Ni-Al en las distintas condiciones de tratamiento térmico.

Palabras claves: Efecto Pseudoelástico, tratamiento térmico, transformación martensítica.

1- Introducción

El primer registro de una aleación con memoria de forma, SMA (del inglés, shape memory alloy) fue reportado en Au-Cd en el año 1951 [Chang-51]. Algunas de las aleaciones SMA más notables son Cu-Al, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn, Ni-Ti, Ni-Al y Fe-Mn-Si. Una amplia descripción de las aleaciones más investigadas fue presentada por Otsuka y Wayman [Otsuka-98]. La principal característica de las SMA es su capacidad para recuperar, total o parcialmente, su forma original tras sufrir deformaciones que exceden el rango elástico. Esta característica se encuentra directamente relacionada con una transformación martensítica en el material. Esta transformación tiene lugar entre una fase conocida como austenita, habitualmente obtenida mediante templado desde altas temperaturas, y una fase conocida como martensita. La estructura de cada una de estas fases dependerá del sistema metálico en estudio. Las características distintivas de las SMA se expresan en el llamado efecto memoria de forma y en el efecto pseudoelástico (o superelástico) [Otsuka-76]. El primero está relacionado con la capacidad que tiene un material para recuperar su forma original mediante un simple calentamiento, luego de haber sido deformado mediante un esfuerzo aplicado. Esto ocurre debido a que el material acomoda la deformación mediante un mecanismo de transformación de fases puramente displacivo, sin difusión. Esta transformación se revierte en la etapa de calentamiento dando lugar a la mencionada recuperación de forma. El efecto pseudoelástico ocurre cuando la temperatura a la que se deforma el material permite realizar la transformación martensítica y, a la vez, es suficientemente elevada para que se produzca la transformación inversa al disminuir la carga aplicada. En algunos materiales puede lograrse la reversión de grandes deformaciones (hasta 2 órdenes de magnitud superiores a las elásticas) con una alta disipación de energía, lo cual posibilita, por ejemplo, su aplicación en dispositivos amortiguadores o antisísmicos.

Tanto el efecto memoria de forma como la pseudoelasticidad son propiedades con posibles usos tecnológicos y existen muchos sistemas que poseen una o ambas propiedades, según las características de su transformación martensítica. En los últimos años se han realizado esfuerzos para investigar cómo distintos parámetros microestructurales afectan a las propiedades estructurales y funcionales de estos materiales, y así identificar aquellos relevantes para mejorar el efecto memoria o la pseudoelasticidad [Sutou-06].

Recientemente se encontró que el agregado de Ni en aleaciones Fe-Mn-Al policristalinas no termoelásticas, permite formar precipitados de una fase coherente y ordenada que endurece la matriz dando origen a la termoelasticidad y la consecuente aparición de la pseudoelasticidad [Omori-11]. Este nuevo material, un acero pseudoelástico, abre nuevas posibilidades para el desarrollo de aplicaciones. Tal como ocurre con las aleaciones policristalinas de base cobre, una estructura de grano de tipo bambú resulta en una importante mejora en las propiedades pseudoelásticas [Omori-11, Omori-13]. Por otra parte, existen novedosas aleaciones base Fe-Mn-Ni donde se halló termoelasticidad y pseudoelasticidad combinando la introducción de precipitados y disminución del tamaño de grano con un adecuado control de la textura cristalográfica [Tanaka-10]. En otras palabras,

existen aleaciones donde es conveniente reducir el tamaño de grano y otras, en cambio, donde conviene aumentarlo.

Ante estos antecedentes surge el interés de estudiar los efectos de modificaciones microestructurales, como las distintas distribuciones y tamaños de precipitados en esta aleación Fe-Mn-Al-Ni que evidencia pseudoelasticidad.

Aleación FeMnAlNi:

La aleación ternaria $Fe_{49}Mn_{36}Al_{15}$ (at.%) presenta una inusual transformación martensítica desde una fase austenítica bcc desordenada de alta temperatura (α) a una martensita fcc (γ') a temperatura ambiente [Ando-09]. Si bien se trata de una transformación no-termoelástica, la posterior adición de Ni y la precipitación de una fase bcc ordenada B2 en la matriz desordenada otorga carácter termoelástico a la transformación en esta aleación base Fe-Mn. Este fenómeno ha sido observado en la aleación de $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ (at.%) con precipitados nanométricos de NiAl, donde las placas de martensita avanzan durante el enfriamiento y retroceden durante calentamiento [Omori-11].

En estas aleaciones, la tradicional fase ferrita de los aceros (α , bcc) se ordena de manera ferromagnética a la temperatura de Curie $T_c(\alpha)$. Ello estabiliza la fase α , dando lugar a los conocidos "loops" de fase γ en el diagrama de fases, lo cual le otorga al Al su rol como elemento alfégeno. Si, por otra parte, se aumenta la proporción de Mn en la aleación hasta un 30%, la fase γ transforma a la fase α' (bcc martensítica), lo cual es usual en aleaciones ferrosas. Sin embargo, al incrementarse el contenido de Mn (y para contenidos de Al > 15 at.%), la temperatura de Curie $T_c(\alpha)$ decrece hasta temperaturas cercanas a ambiente. El "loop" de γ se reduce y en estas condiciones se observa una transformación sin difusión $\alpha \rightarrow \gamma'$ a bajas temperaturas, hasta hace poco inédita. La transformación martensítica ocurre por debajo de la temperatura de Curie $T_c(\alpha)$, desde una fase ferromagnética a una martensita débilmente magnética, aspecto en principio asociado al ordenamiento antiferromagnético en la martensita que posee una temperatura de Néel de aproximadamente 40°C para las condiciones estudiadas por Omori et al. [Omori-11]. Este comportamiento magnético sorprendente de transformación entre una fase ferromagnética y una antiferromagnética está, muy posiblemente, asociado a la forma particular del "loop" de fase γ en el diagrama de equilibrio α/γ . Sin embargo, existen otros factores importantes y aún no totalmente comprendidos como el rol del Al como estabilizador de la ferrita y el efecto combinado del Mn y el Al en la reducción de la temperatura de Curie $T_c(\alpha)$.

El diagrama de fases de la aleación ternaria Fe-Mn-Al ha sido estudiado experimentalmente y mediante cálculos termodinámicos [Umino-06]. Esto permitió evaluar los intervalos de composiciones y temperaturas en las cuales se presenta la fase α , así como la influencia de los términos de interacción magnética en la estabilidad de las fases con la temperatura. En aleaciones Fe-Mn-Al-Ni, el contenido de Ni es minoritario y además participa en la formación de los precipitados de fase B2 (NiAl), de manera que los estudios realizados para la aleación ternaria permiten inferir el comportamiento en el sistema cuaternario, constituyendo un primer paso para abordarlo.

Dado que este material ha sido desarrollado recientemente quedan muchos aspectos por investigar, desde estructurales a termodinámicos. Por ejemplo, se sabe que un adecuado control de la microestructura es primordial para la obtención de la pseudoelasticidad y que la formación de precipitados resulta condición indispensable.

Además, también se conoce que para obtener altos grados de reversibilidad en la pseudoelasticidad el tamaño de grano juega un rol determinante. Se ha reportado que estructuras de grano grande tipo bambú mejoran la respuesta pseudoelástica del material [Omori-13]. Sin embargo, no existen en la bibliografía reportes sobre las posibles rutas de procesamiento termomecánico que permitan obtener este tipo de microestructuras. A partir de la información sobre las estructuras involucradas en el efecto pseudoelástico, es posible prever que la orientación cristalográfica de los granos del material respecto al eje tensil tendrá un papel importante en determinar la tensión de transformación y la magnitud de la deformación que el material puede recuperar. Sin embargo, no se han realizado estudios sobre el efecto de la textura cristalográfica sobre la respuesta mecánica del material. Otro aspecto aún no estudiado es el efecto del ciclado pseudoelástico sobre las propiedades intrínsecas de la transformación. Dicho esto, quedan expuestas las preguntas abiertas que marcan el punto de partida de la presente propuesta de trabajo

Al considerar posibles usos tecnológicos de este material en aplicaciones para disipar energía resulta importante tener en cuenta la histéresis del ciclo pseudoelástico. Actualmente se están realizando estudios para aplicar aleaciones con efecto memoria en dispositivos antisísmicos. Por ejemplo, monocristales de Cu-Zn-Al con orientaciones cercanas al [100] mostraron resultados altamente promisorios para este tipo de aplicaciones. Esto es debido a que introduciendo nanoprecipitados se logra una transformación martensita 18R a martensita 6R, totalmente recuperable desde el punto de vista estructural, con una histéresis importante y una dependencia de las tensiones críticas para la transformación muy pequeña con la temperatura [Castro Bubani-12]. Las aleaciones Fe-Mn-Al-Ni en policristales también muestran histéresis significativas y una dependencia con la temperatura del mismo orden que la encontrada en la transformación martensita-martensita mencionada, efecto asociado a un cambio de entropía muy pequeño entre las fases. Esto las convierte en una alternativa con fuerte potencial tecnológico si bien todavía se desconoce el comportamiento del sistema ante requerimientos de ciclado.

2- Objetivo

El objetivo de este trabajo es el estudio de los efectos de los precipitados en aleaciones de Fe-Mn-Al-Ni sometidas a tratamientos térmicos de distinta duración. Estos tratamientos térmicos consisten en calentar las muestras a 200° durante intervalos de tiempo que van desde los 10 minutos hasta las 3 horas. Se pretende estudiar la evolución de la precipitación rica en Ni y sus efectos sobre las temperaturas de transformación martensítica y la respuesta superelástica del material.

Objetivo específico y metodología:

Específicamente se realizaron las siguientes actividades:

- A) Se obtuvieron botones de FeMnAlNi mediante fusión en horno de arco.
- B) Se laminó en caliente un botón para lograr una chapa de la cual se tomaron muestras de geometría apropiada, a las cuales se le realizaron tratamientos térmicos necesarios para obtener las fases deseadas.
- C) Se realizaron tratamientos térmicos a 200°C en hornos resistivos durante distintos periodos de tiempo para inducir los nano-precipitados coherentes que dan origen a la superelasticidad.
- D) Mediante técnicas complementarias de resistividad eléctrica y dilatometría se evaluó el efecto de la precipitación sobre la estabilidad relativa de las fases. Se determinaron las temperaturas de transformación martensítica y de transformación magnética para las distintas condiciones de tratamiento térmico.
- E) Se realizaron ensayos mecánicos para evaluar el grado de reversibilidad en muestras con distintas condiciones de tratamiento térmico para evaluar las propiedades superelásticas
- F) Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se evaluó la distribución y tamaño de los precipitados en dos condiciones de tratamiento térmico.

3- Procedimiento Experimental y Resultados.

Fabricación de Aleación

Para la fabricación de la aleación de Fe-Mn-Al-Ni se determinó las cantidades de cada metal constituyente de la aleación para obtener dos botones de 15 gramos.

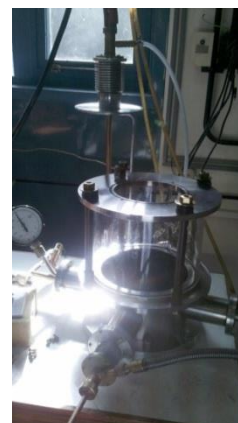


Fig. 1: Pesaje y preparación de los metales constituyentes de la aleación

Se realizó la fusión de los metales por medio de un horno de arco con electrodo de Tungsteno. Los metales precursores de la aleación se colocaron en un crisol de cobre refrigerado mediante circulación de agua, junto con un botón de la aleación previamente fundido en el Institut de Chimie et Matériaux Paris Est (CNRS) de Francia para refundirlo, y un botón de circonio que cumple la función de elemento de sacrificio para evitar la oxidación de la aleación.



(a)



(b)

Fig. 2: a) Crisol de cobre con los metales constituyentes de la aleación; b) Horno eléctrico de arco.

A los botones preparados para este trabajo se le realizaron 7 fundidas y a la aleación traída de Francia, que ya tenía 3 fundidas, se le realizaron 4 fundidas más.

Tuvimos un problema con la preparación de las muestras nuevas, al entrar en contacto con el arco eléctrico, fragmentos de aluminio “saltaban” fuera del crisol ocasionando una pérdida de masa en el botón obtenido y la aleación no poseía la composición requerida quedando totalmente inutilizada. Pero el botón previamente fundido en Francia se fundió sin ningún inconveniente.

También se intentó producir la aleación por medio de un horno de inducción de alta frecuencia marca LEPEL, pero tuvimos un inconveniente con el vacío requerido en el crisol produciéndose oxidación de la muestra dejándola inutilizable.



a)



b)

Fig. 3: a) Horno de inducción de alta frecuencia LEPEL; b) muestra en proceso de fundición en crisol de nitruro de boro dentro de un tubo de cuarzo en vacío con flujo de argón

Al botón de Francia se le realizó, después del proceso de fundición, un tratamiento térmico de homogeneización a una temperatura de 1100°C durante 48 horas en un horno resistivo. El botón se encapsuló en una ampolla de cuarzo llena de argón para evitar problemas de oxidación debido a la alta temperatura del tratamiento térmico y al largo periodo de tiempo de duración del mismo.



Fig. 4: Botón de la aleación encapsulado en ampolla de cuarzo llena de argón

Una vez realizado el tratamiento térmico de homogeneización se procedió a realizar el laminado en caliente en una laminadora mecánica para la extracción de las muestras.



a)



b)

Fig. 5: a) Laminadora mecánica; b) Vista de los rodillos de laminación

Se llevó al botón a una temperatura de 1100°C durante 10 minutos antes de cada pasada para que el laminado sea más fácil y no se produzca endurecimiento por deformación plástica. Se redujo el espesor de 7 milímetros a aproximadamente un milímetro. Al finalizar la laminación, a la chapa se le realizó un tratamiento térmico de austenización al aire a una temperatura de 1200°C durante 20 minutos y posteriormente un templeado en agua.

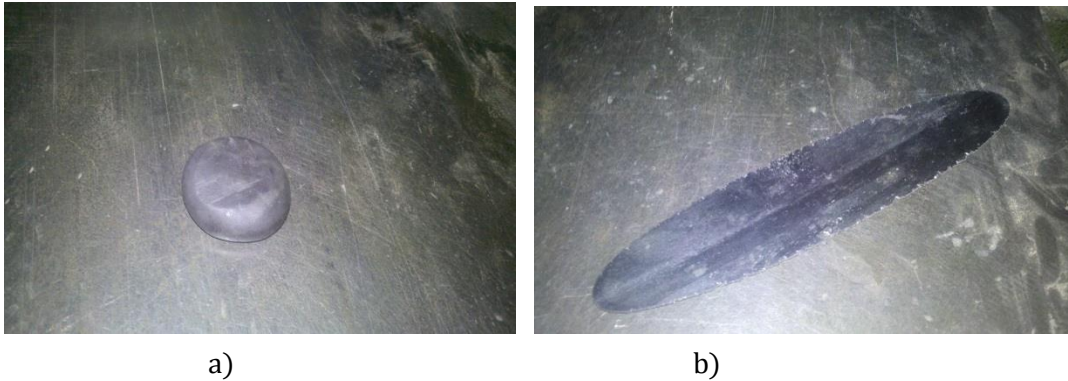


Fig. 6: a) botón antes del proceso de laminación; b) chapa obtenida de la laminación

De la chapa obtenida producto del proceso de laminación, se cortaron muestras con una cortadora ISOMET, la dimensión de las muestras fueron de 1 mm × 0,8 mm × 30 mm a las que se realizaron tratamientos térmicos a una temperatura de 200°C durante diferentes tiempos de exposición.



Fig. 7: Cortadora ISOMET contando muestras para ensayos

Resistividad

Se realizaron mediciones de resistividad eléctrica a 3 muestras: una muestra sin tratamiento térmico (As-Cast), una muestra tratada a 200°C por 10 minutos y a otra tratada a 200°C por 20 minutos. Se utilizó el sistema de medición a 4 puntas. El equipo de medición posee un portamuestras con una termocupla K, un recipiente cobertor de cobre con resistencias eléctricas para calentar la muestra, un controlador PID para control del calentamiento de la muestra, una fuente de corriente, un nano-voltímetro, y una PC con placa de adquisición y software de procesamientos de datos (Figura 8).



Fig. 8: máquina de ensayo de resistividad eléctrica

A cada muestra se le midió resistividad a diferentes temperaturas, que van desde los 150°C hasta los -180°C enfriándolas con nitrógeno líquido.



Fig. 9: llenado del termo de la máquina de medición de resistividad eléctrica con nitrógeno líquido para medición a bajas temperaturas

Los resultados obtenidos de las mediciones se muestran en los siguientes gráficos de resistividad-temperatura:

- Muestra As Cast

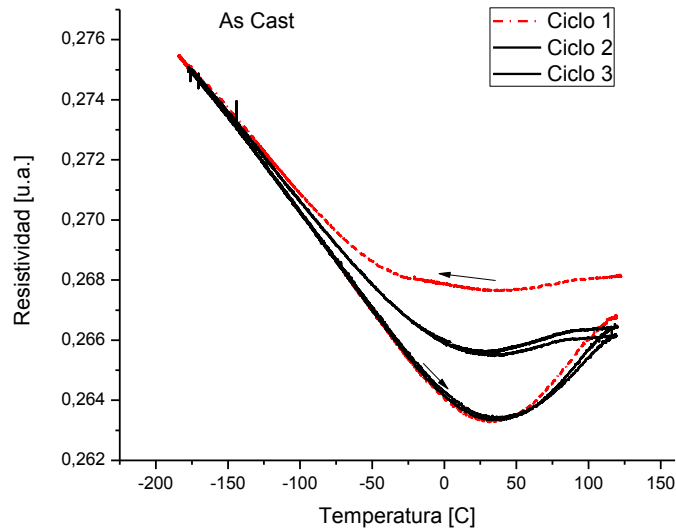


Fig. 10: Curva de resistividad eléctrica en función de la temperatura de la muestra As Cast-3ciclos

- Muestra tratada a 200°C por 10 minutos

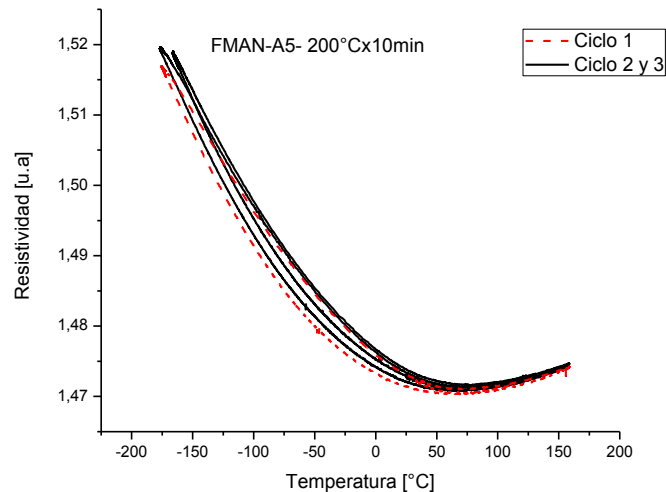


Fig. 11: Curva de resistividad eléctrica en función de la temperatura de la muestra 200°C x 10 min - 3 ciclos

- Muestra tratada a 200°C por 20 minutos

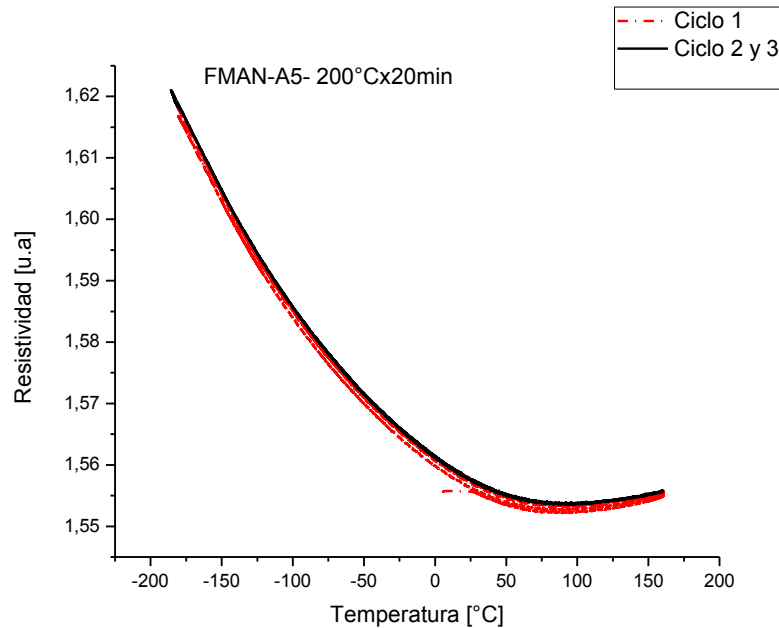


Fig. 12: Curva de resistividad eléctrica en función de la temperatura de la muestra 200°C x 20 min – 3 ciclos

Podemos ver en la figura 10 la curva de resistividad correspondiente a la muestra As-Cast, que se presenta un ciclo de histéresis producto de la transformación martensítica en la muestra. Se puede observar que la histéresis es considerable durante el primer ciclo térmico pero al continuar ciclando va disminuyendo debido a que es menor la fracción en volumen de martensita transformada térmicamente.

En la figura 11, que es la curva de resistividad eléctrica de la muestra tratada a 200°C por 10 minutos, vemos también un ciclo de histéresis pero mucho menor que el de la muestra As-Cast y también que el ciclado disminuye la histéresis y corre las temperaturas de transformación hacia abajo.

En la figura 12, correspondiente a la muestra de 200°C por 20 minutos, vemos que la histéresis es casi nula y que a partir del segundo ciclo ya no se aprecia transformación.

Dilatometría

Se realizaron además mediciones complementarias de dilatometría en 2 muestras: una As-Cast y otra tratada a 200°C por 20 minutos que tenía también 3 ciclos térmicos de calentamiento y enfriamiento.

Los resultados obtenidos son los siguientes gráficos de deformación porcentual-temperatura:

- Muestra As Cast

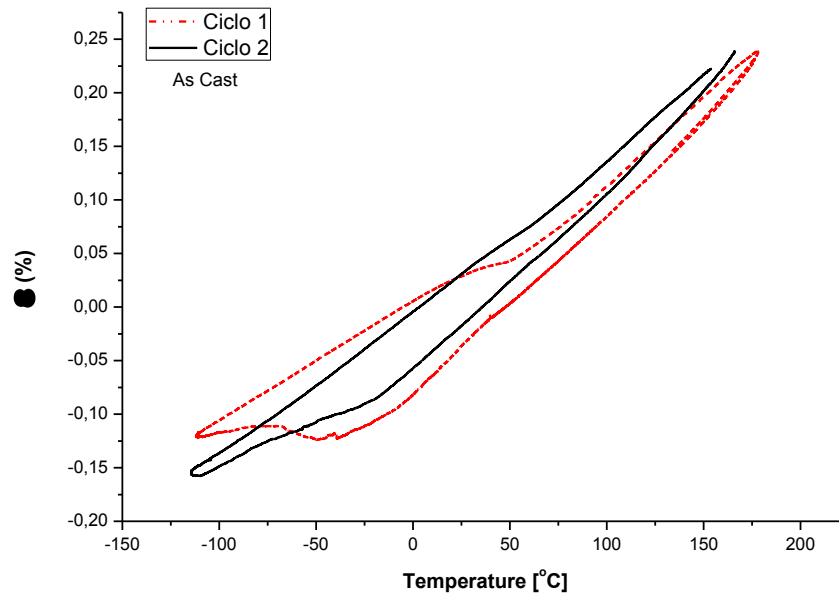


Fig. 13: Curva de deformación porcentual en función de la temperatura de la muestra As Cast – 3 ciclos de dilatación.

- Muestra tratada a 200°C por 20 minutos más 3 ciclos térmicos

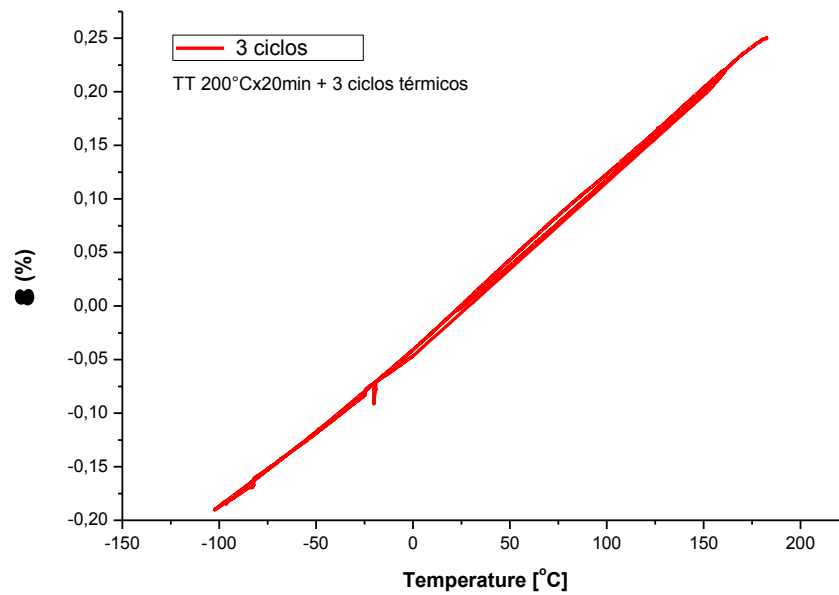


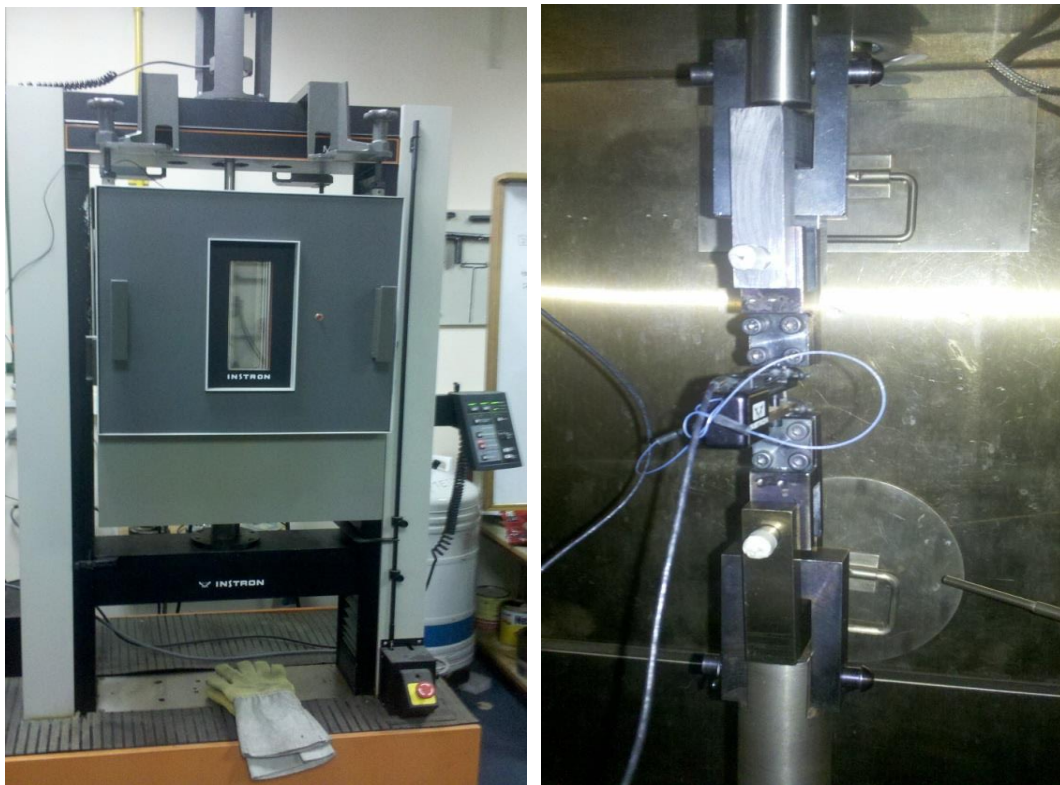
Fig. 14: Curva de deformación porcentual en función de la temperatura de la muestra 200°C x 10 min + 3 ciclos térmicos – 3 ciclos de dilatación.

En la figura 13, correspondiente a la curva del ensayo de dilatometría de la muestra As-Cast, podemos ver que existe un ciclo de histéresis producto de la transformación martensítica. Esta histéresis también va disminuyendo con el ciclado, como sucedió en el ensayo de resistividad eléctrica, y también se produce un corrimiento de la temperatura inicial de transformación martensítica M_s hacia abajo.

En la figura 14, que corresponde al ensayo de dilatometría de la muestra tratada a 200°C por 20 minutos más 3 ciclos térmicos, se puede ver que no presenta histéresis alguna, esto quiere decir que no transforma martensita térmicamente. Solo se ve la dilatación térmica que corresponde a la gráfica de una respuesta lineal.

Ensayos Mecánicos

Se realizaron ensayos mecánicos a 3 muestras, una As Cast, una tratada térmicamente a 200°C por 20 minutos más 3 ciclos térmicos de calentamiento y enfriamiento y otra tratada a 200°C por 3 horas. El ensayo consistió en un ensayo de tracción simple con una máquina de tracción electromecánica marca INSTRON, a cada muestra se la sometió a carga y descarga mecánica para ver si presentaba comportamiento pseudoelástico.



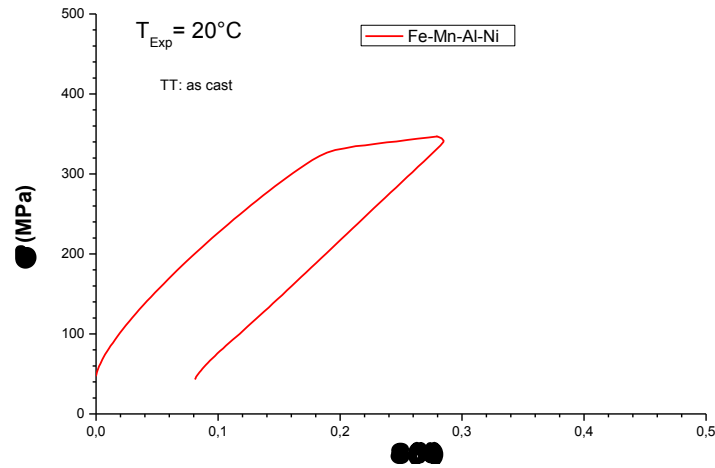
a)

b)

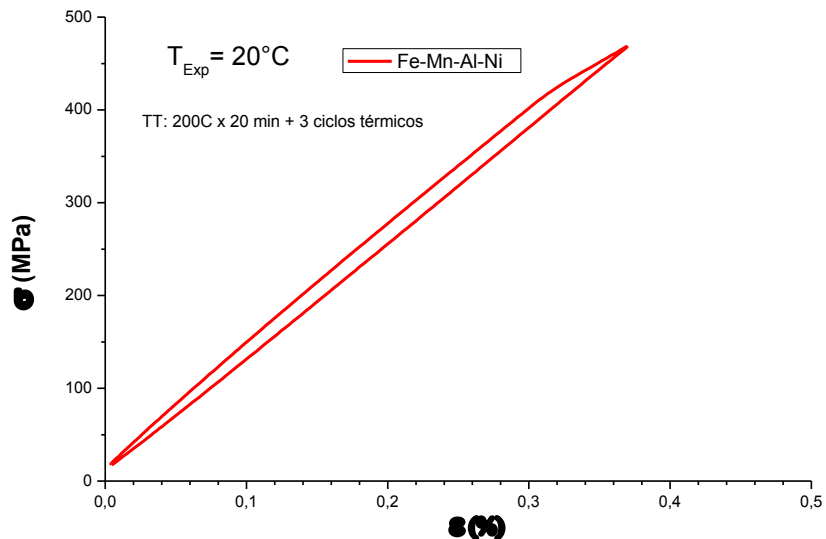
Fig. 15: a) Máquina de ensayo de tracción simple electromecánica marca INSTRON; b) Muestra montada en las mordazas y conectada al extensómetro para comenzar el ensayo mecánico

Los resultados obtenidos se encuentran en las figuras 16, 17 y 18:

- Muestra As Cast



- Muestra tratada a 200°C por 20 minutos más 3 ciclos térmicos



- Muestra tratada a 200°C por 3 horas

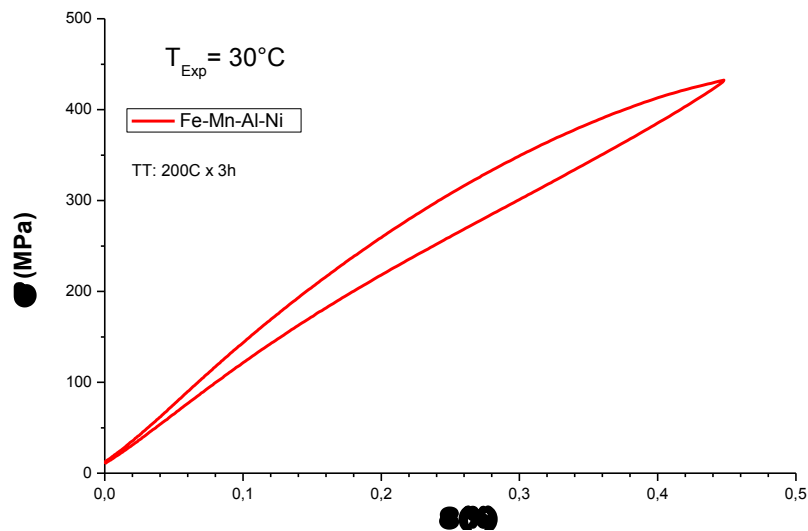


Fig. 18: Ensayo mecánico de deformación vs carga de la muestra $200^{\circ}C \times 3h$.

La figura 16 correspondiente a la muestra As Cast, la cual no fue sometida a un tratamiento térmico que genere precipitación. La misma no presenta comportamiento pseudoelástico dado que la deformación no es recuperada durante la descarga. Esto puede estar asociado a una transformación martensítica inducida por tensión que a esta temperatura es estable (ver figura 10), por lo tanto la deformación no se recupera. También no se descarta que exista algún grado de plasticidad previo o durante la transformación.

En la figura 18, que corresponde a la curva tensión deformación de la muestra tratada a $200^{\circ}C$ por 3 horas podemos ver que presenta un gran ciclo de histéresis al cargarla y descargarla mecánicamente. Este ciclo de histéresis indica que existe transformación martensítica y que, dada la buena reversibilidad del ciclo, la muestra posee una buena pseudoelasticidad, el material se deforma aproximadamente un 0,45% y recupera su forma sin deformación remanente.

En la figura 17, correspondiente a la curva tensión deformación de la muestra tratada a $200^{\circ}C$ durante 20 minutos más 3 ciclos térmicos, se puede ver un pequeño ciclo de histéresis que indica que esta muestra posee comportamiento pseudoelástico. Este comportamiento pseudoelástico es mucho menor que el indicado en la figura 18, pero cabe destacar que el tratamiento térmico de esta muestra fue realizado en un tiempo mucho menor y que con ese tiempo de tratamiento se pudo lograr el comportamiento pseudoelástico. Esta muestra alcanza una deformación del 0,36% sin deformarse plásticamente.

Microscopía Electrónica de transmisión

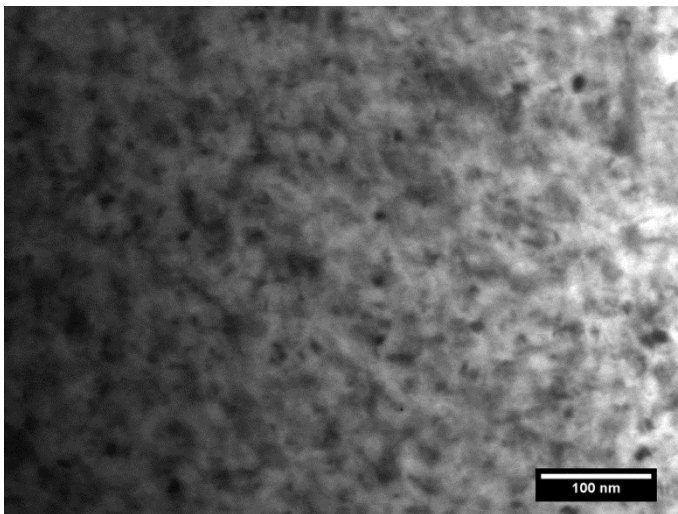
Mediante la utilización del microscopio electrónico de transmisión (TEM) Philips CM200 se pudieron observar una muestra tratada térmicamente a 200°C por 20 minutos más 3 ciclos térmicos de calentamiento y enfriamiento, y otra muestra tratada a 200°C por 3 horas.



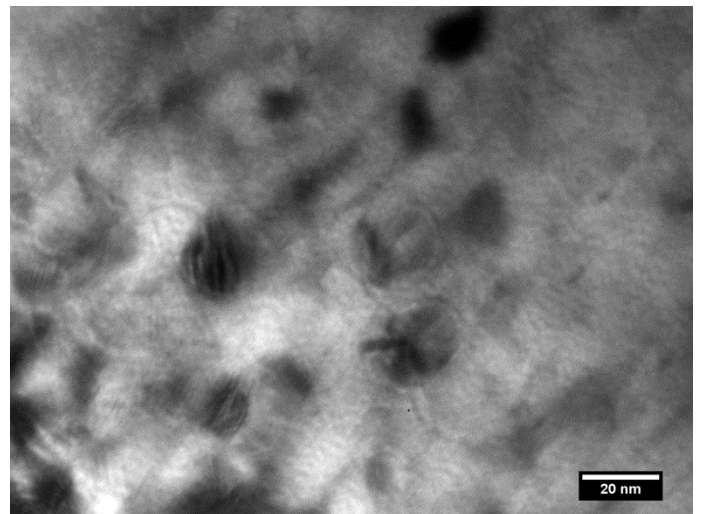
Fig. 19: Microscopio Electrónico de Transmisión utilizado para la observación de muestras de la aleación

Las muestras para TEM fueron primero adelgazadas mecánicamente. Luego, las láminas delgadas obtenidas se adelgazaron mediante electropulido doble-jet con un equipo Tenupol 5. Se utilizó una solución de 5% ácido perclórico en acético, a 10°C de temperatura con una tensión aplicada de 40V. Se observó la existencia de precipitados de Ni-AL en ambas muestras, pero la muestra tratada por 3 horas posee una mayor densidad de precipitados que la muestra tratada por 20 minutos.

- Muestra tratada a 200°C por 20 minutos más 3 ciclos térmicos



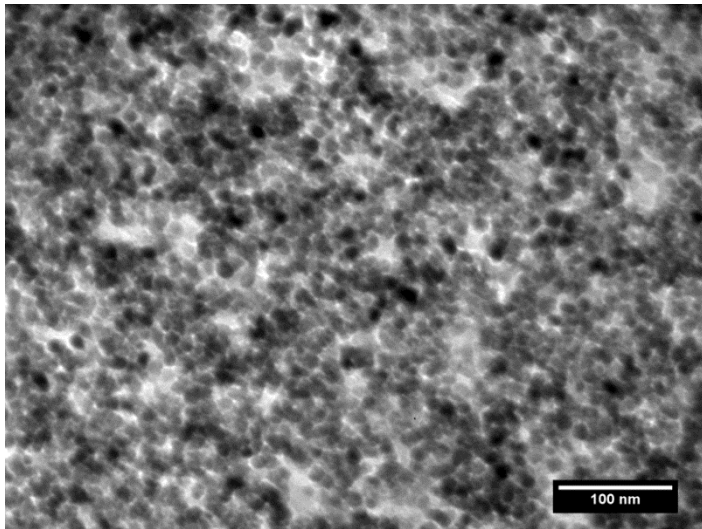
a)



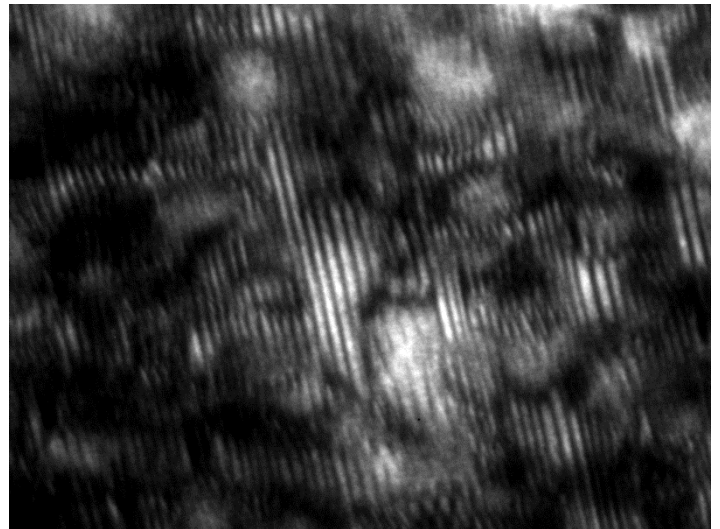
b)

Fig. 20: Imágenes adquiridas del TEM la muestra tratada a 200°C por 20 minutos más 3 ciclos térmicos.

- Muestra tratada a 200°C por 3 horas



a)



b)

Fig. 21: Imágenes adquiridas del TEM la muestra tratada a 200°C por 3 horas.

Podemos ver en las figura 20 y 21 los precipitados de Ni-Al formados en la aleación y su distribución. Ambas muestras presentan precipitados de aproximadamente 10 a 15 nm. En la figura 21 correspondiente a la muestra tratada térmicamente a 200°C a 3 horas se puede notar la alta densidad de los precipitados y su distribución uniforme en toda la matriz, mientras que en la figura 20 correspondiente a la muestra tratada térmicamente a 200°C durante 20 minutos más 3 ciclos térmicos se puede notar una menor densidad de precipitados. Aunque es importante destacar que los tamaños de precipitado son similares en las dos condiciones y de aproximadamente 10 nm, consistente con lo reportado en [Omori-11].

También mediante microscopía óptica obtuvimos imágenes de una muestra As-Cast como se puede ver en la figura 22.

Las muestras fueron preparadas mediante pulido mecánico y pulidas electrolíticamente con una solución de 5% ácido perclórico en acético, a -10°C de temperatura con una tensión aplicada de 30V. Luego se sumergió la muestra en Nital-3% durante 4 minutos con el objetivo de revelar bordes de grano y fases.

En las imágenes obtenidas del microscopio óptico se pueden observar que el tamaño de grano de la muestra es de aproximadamente 20µm (muy pequeño para este caso), lo que resulta poco conveniente para que el material experimente comportamiento pseudoelástico a deformaciones mayores. En la imagen de la izquierda podemos ver la coexistencia de la fase austenita con la fase martensita, mientras que en la figura de la derecha podemos ver que en los límites de granos se precipita una fase que posiblemente sea la FCC estable debido a que el templado no fue lo suficientemente rápido.

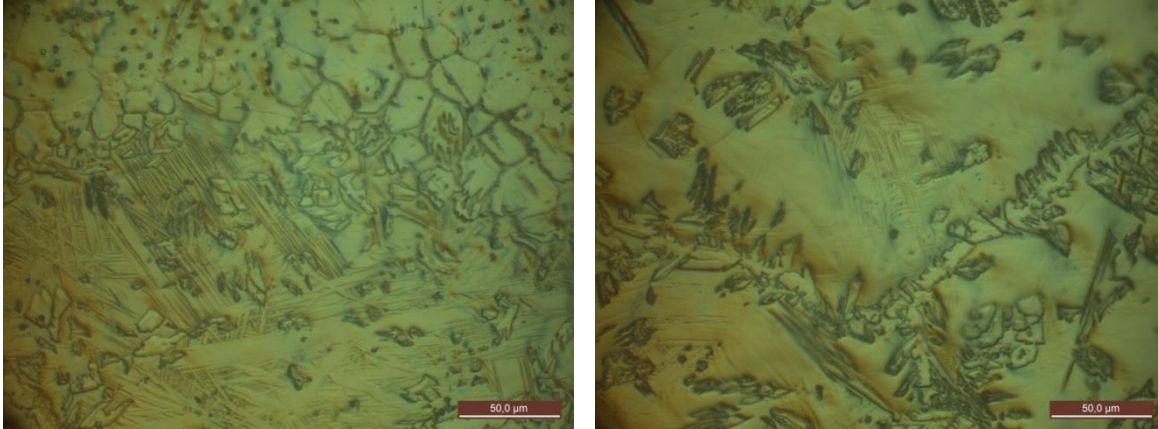


Fig. 22: Imágenes obtenidas por microscopía óptica de una muestra as cast templada luego del laminado.

4- Discusión y Conclusiones:

De la observación de lo obtenido por resistividad en las figuras 10, 11 y 12, y por dilatometría en las figuras 13 y 14, queda de manifiesto que existe una evolución de la respuesta asociada al ciclado en las distintas condiciones de tratamiento térmico. En los casos de la muestra as-cast y las tratadas a 200°C por 10 y 20 minutos, en cada ciclo se disminuye la fracción de martensita transformada y consecuentemente las histéresis observadas en las curvas. Esto implica que cuando se produce la transformación martensítica inducida por temperatura existe algún proceso irreversible (dado que no se revierte en el calentamiento) que dificulta la transformación en el ciclo posterior. Estos procesos irreversibles pueden estar asociados a plasticidad durante la transformación, o a la formación de precipitados. Una de las causas por las cuales se entiende que estos precipitados dan origen a la pseudoelasticidad, es que los mismos en determinadas condiciones de tamaño y distribución, endurecen la matriz lo suficiente como para evitar deformaciones plásticas irreversibles durante la transformación inducida por tensión. Por ello, se puede pensar que cuando las condiciones de distribución y tamaño de precipitados no son las óptimas, durante la transformación inducida térmicamente existen deformaciones plásticas irreversibles asociadas a la transformación térmica y estas dificulten una próxima transformación martensítica, manifestándose en una evolución con el ciclado como la observada en este trabajo.

Por otro lado, las curvas de resistividad y dilatometría muestran que cuando se incrementa el tiempo de TT, las temperaturas de transformación se corren hacia temperaturas menores, lo que se manifiesta en una menor histéresis producto de la reducción del volumen de martensita transformado. Estos corrimientos se asocian a dificultades mecánicas que los precipitados imponen a la transformación martensítica. Además, en una adecuada densidad y distribución, estos precipitados endurecen la matriz y permiten una transformación termoelástica y la consecuente pseudoelasticidad. Es interesante notar que un TT de 20 min produce una precipitación de tamaño similar pero en menor densidad que la tratada por 3h, y luego de 3 ciclos térmicos presenta indicios de pseudoelasticidad. Esto abre las puertas a un

posterior estudio sobre que tratamiento térmico (variando temperatura y tiempo) genera una distribución y tamaño de precipitados para optimizar la reversibilidad del ciclo pseudoelástico.

5- Referencias bibliográficas

- [Chang-51] L.C. Chang and T. A. Read: trans. Am. Inst. Met. Eng. 189 (1951), 47.
- [Otsuka-98] "Shape Memory Materials" K. Otsuka and C.M. Wayman. Cambridge University Press (1998).
- [Otsuka-76] "Superelasticity effects and stress-induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni alloys" K. Otsuka, C.M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto and K. Shimizu. Acta Metallurgica Vol 24 (1976), p 207-226
- [Condó-08] "Microstructural aspects related to pseudoelastic cycling in ultra fine grained Ni-Ti". A.M. Condó, F.C. Lovey, J. Olbricht, Ch. Somsen, A. Yawny. Mat. Sci Eng. A 481-482 (2008), p. 138-141.
- [Miyazaki-09] "Shape Memory Alloys for Biomedical Applications" T. Toneyama, S. Miyazaki. CRC Press; 1 edition (March 3, 2009)
- [Tanaka-10] "Ferrous Polycrystalline Shape-Memory Alloys Showing Huge Superelasticity". Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori, K. Ishida. Science vol 327 (2010), p. 1488-1490.
- [Sato-86] A. Sato, Y. Yamaji, T. Mori, Acta Metall. 34 (1986) 287-94.
- [Sato-82] A. Sato, K. Soma, E. Chishima, T. Mori, J. Phys. Colloques 43 C4 (1982) C4-797-802
- [Stanford-10] "Effect of Si on the reversibility of stress-induced martensite in Fe-Mn-Si shape memory alloys". N. Stanford, D.P. Dunne. Acta Materialia 58 (2010), p. 6752-6762.
- [Baruj-08] "The effect of pre-rolling Fe-Mn-Si-based shape memory alloys: Mechanical properties and transmission electron microscopy examination". A. Baruj, H.E. Troiani, Materials Science and Engineering A 481-482 (2008), p. 574-577.
- [Baruj-99] "Effects of thermal cycling and plastic deformation upon the Gibbs energy barriers to martensitic transformation in Fe-Mn and Fe-Mn-Co alloys.", Baruj, A.; FernándezGuillermet, A.; Sade, M. Materials Science and Engineering A 273-275(1999) 507-511.
- [Cotes-99]. "Gibbs energy modelling of the driving forces and calculation of the FCC/HCP martensitic transformation temperatures in Fe-Mn and Fe-Mn-Si alloys." Cotes, S.; FernándezGuillermet, A.; Sade, M, Materials Science and Engineering A 273-275(1999) 503-506.

- [Hoshino-92] Y. Hoshino, S. Nakamura, N. Ishikawa, Y. Yamaji, S. Matsumoto, Y. Tanaka, A. Sato, Mater. Trans., JIM, 33 (1992) 253-62
- [Sato-84] A. Sato, E. Chishima, Y. Yamaji, T. Mori, Acta Metall. 32 (1984) 539-47.
- [Maki-92] T. Maki, K. Tsuzaki, Proc. Inter. Conf. on Martensitic Transformations (ICOMAT- 92) 1151-62.
- [Omori-11] "Superelastic Effect in Polycrystalline Ferrous Alloys". T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida. Science vol 333 (2011), p. 68-71.
- [Omori-12] "Microstructure and martensitic transformation in the Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy with B2-type coherent fine particles", T. Omori, M. Nagasako, M. Okano, K. Endo, and R. Kainuma. Applied Physics Letters (2012), p. 1-4.
- [Omori-13] "Effect of grain size on superelasticity in Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy wire" T. Omori, M. Okano, and R. Kainuma, Applied Physics Letters (2013), p. 032103.
- [Sutou-06] "Effect of grain size and texture on pseudoelasticity in Cu-Al-Mn-based shape memory wire" Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma, K. Ishida, Acta Materialia 53 (2005) 4121-4133.
- [Sutou-13] "Grain size dependence of pseudoelasticity in polycrystalline Cu-Al-Mn-based shape memory sheets", Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida. Acta Materialia 61 (2013) 3842-3850.
- [Schuh-11] "Size effects in shape memory alloy microwires" Ying Chen, Christopher A. Schuh, Acta Materialia 59 (2011) 537-553.
- [Waitz-07] "Size effects on the martensitic phase transformation of NiTi nanograins" T. Waitza, T. Antretter, F.D. Fischer, N.K. Simhad, H.P. Karnthaler, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 55 (2007) 419-444.
- [La Roca-14a] "Propiedades estructurales y funcionales de láminas de aleaciones con memoria de forma producidas por técnicas avanzadas", Tesis doctoral, Universidad Nacional de Rosario (2014).
- [La Roca-14b] "Grain size effect on thermal-induced martensitic transformation of polycrystalline Cu-based shape memory alloys", P.M. La Roca, L.M. Isola, C.E. Sobrero, Ph. Vermaut, J. Malarría (2014) ("In press" Materials Today: Proceedings).
- [Ando-09] "Ferromagnetic to weak-magnetic transition accompanied by BCC to FCC transformation in Fe-Mn-Al alloy". K. Ando, T. Omori, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida. App. Phy. Let 95 (2009) 212504.

[Umino-06] “Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Fe-Mn-Al System”. R. Umino, X.J. Liu, Y. Sutou, C.P. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida. *J. Phase Equilibria Diffus.* Vol 27 (2006), p.54-62

[Kwon-11] “Martensitic transformation and texture in novel BCC Fe-Mn-Al-Ni-Cr alloys”. E.P. Kwon, S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki. *EngProcediavol* 10 (2011), p. 2214-2219.

[Castro Bubani-12] “Improvements in the mechanical properties of the 18R ↔ 6R high-hysteresis martensitic transformation by nanoprecipitates in CuZnAl alloys”, F.d.C. Bubani et al. / *Materials Science and Engineering A* 543 (2012) 88– 95.

[Baruj-02] “Effect of Pre-Deformation of Austenite on Shape Memory Properties in Fe-Mn-Si-based Alloys Containing Nb and C”, A. Baruj, T. Kikuchi, S. Kajiwara and N. Shinya. *Mat. Trans.* 43 (2002), p. 585-588.

[Castro Bubani-13] “Mechanical behavior under cyclic loading of the 18R-6R high-hysteresis martensitic transformation in cuznal alloys with nanoprecipitates” F. de Castro Bubani et al., *Materials Science and Engineering A* 577 (2013) 147–157.

Julián Medina¹, Paulo La Roca², Marco Sade², Alberto Baruj²

1 - Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional del Nordeste

2 - Instituto Balseiro- Departamento de Física de Metales - Centro Atómico Bariloche

Introducción

La principal característica de las SMA (Aleaciones con Memoria de Forma) es su capacidad para recuperar, total o parcialmente, su forma original tras sufrir deformaciones que exceden el rango elástico. Esta característica se encuentra directamente relacionada con una transformación martensítica en el material. La estructura de cada una de estas fases dependerá del sistema metálico en estudio. Las características distintivas de las SMA se expresan en el llamado efecto memoria de forma y en el efecto pseudoelástico. El primero está relacionado con la capacidad que tiene un material para recuperar su forma original mediante un simple calentamiento, luego de haber sido deformado mediante un esfuerzo aplicado.

El efecto pseudoelástico ocurre cuando la temperatura a la que se deforma el material permite realizar la transformación martensítica y, a la vez, es suficientemente elevada para que se produzca la transformación inversa al disminuir la carga aplicada. En algunos materiales puede lograrse la reversión de grandes deformaciones con una alta disipación de energía, lo cual posibilita, por ejemplo, su aplicación en dispositivos amortiguadores o antisísmicos.

Tanto el efecto memoria de forma como la pseudoelasticidad son propiedades con posibles usos tecnológicos y existen muchos sistemas que poseen una o ambas propiedades, según las características de su transformación martensítica.

Aleación FeMnAlNi:

La aleación ternaria $Fe_{49}Mn_{36}Al_{15}$ (at%) presenta una inusual transformación martensítica desde una fase austenítica bcc desordenada de alta temperatura (α) a una martensita fcc (γ) a temperatura ambiente. Si bien se trata de una transformación no-termoelástica, la posterior adición de Ni y la precipitación de una fase bcc ordenada B2 en la matriz desordenada otorga carácter termoelástico a la transformación en esta aleación base Fe-Mn. Este fenómeno ha sido observado en la aleación de $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ (at%) con precipitados nanométricos de NiAl, donde se hallaron muy buenas propiedades pseudoelásticas. [1,2].

Objetivo

El objetivo de este trabajo es estudiar los efectos de los precipitados en aleaciones de Fe-Mn-Al-Ni sometidas a tratamientos térmicos a diferentes tiempos de exposición. Estos tratamientos térmicos consisten en calentar las muestras a 200°C durante intervalos de tiempo que van desde los 10 minutos hasta las 3 horas. Se pretende estudiar la evolución de la precipitación rica en Ni y sus efectos sobre las temperaturas de transformación martensítica y sobre la respuesta superelástica del material.

Metodología Experimental

- Se laminó en caliente un botón de FeMnAlNi para lograr una chapa de la cual se tomaron muestras de geometría apropiada, a las cuales se le realizaron tratamientos térmicos necesarios para obtener las fases deseadas.

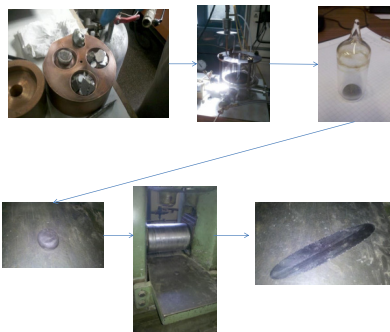
- Se realizaron tratamientos térmicos a 200°C en hornos resistivos durante distintos periodos de tiempo para inducir los nano-precipitados coherentes que dan origen a la superelasticidad.

- Mediante técnicas complementarias de resistividad eléctrica y dilatometría se evaluó el efecto de la precipitación sobre la estabilidad de las fases. Se determinaron las temperaturas de transformación martensítica y de transformación magnética para las distintas condiciones de tratamiento térmico.

- Se realizaron ensayos mecánicos para evaluar el grado de reversibilidad en muestras con distintas condiciones de tratamiento térmico para evaluar las propiedades superelásticas.

- Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se evaluó la distribución y tamaño de los precipitados en dos condiciones de tratamiento térmico.

Preparación de muestras



Resultados

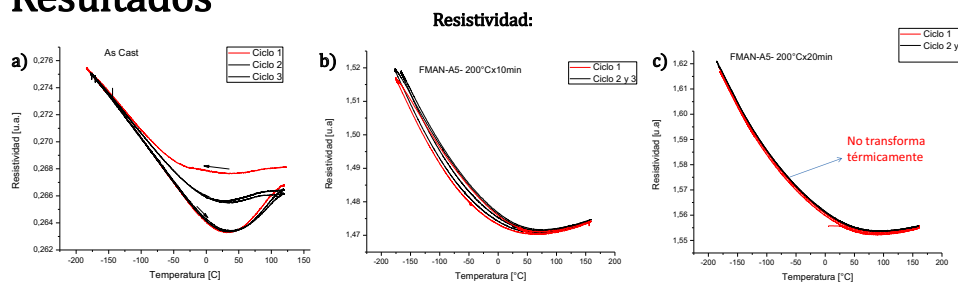


Fig. 1: Curva de resistividad eléctrica en función de la temperatura de las muestras: a) As Cast-3ciclos, b) con TT: 200°C x 10 min, c) con TT: 200°C x 20 min

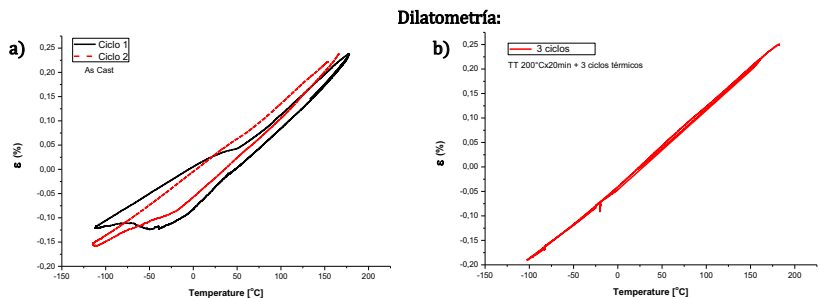


Fig. 2: Curva de deformación porcentual en función de la temperatura de las muestras: a) As Cast, b) con TT: 200°C x 20 min + 3 ciclos térmicos previos.

Ensayos Mecánicos

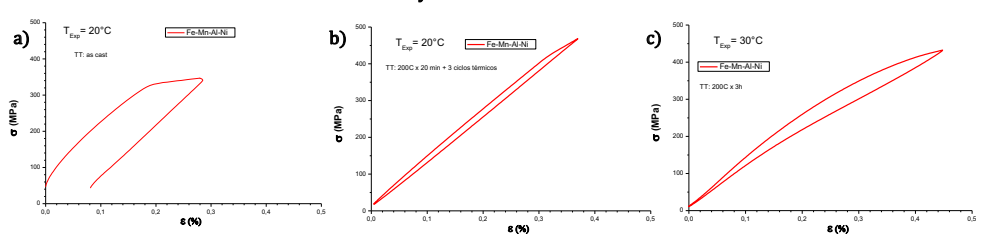


Fig. 3: Ensayo mecánico uniaxial de las muestras: a) As Cast, b) con TT: 200°C x 20 min, c) con TT: 200°C x 3h.

Microscopía Electrónica de Transmisión

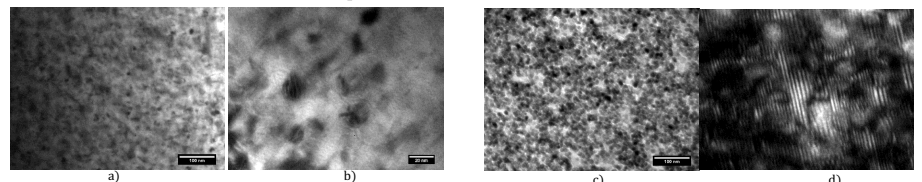


Fig. 4: Imágenes adquiridas mediante TEM de las muestras: a) y b): 200°C por 20 minutos más 3 ciclos térmicos en distintas escalas, b) y c): muestra tratada a 200°C por 3h

Conclusiones

Efecto del Ciclado Térmico:

De la observación de lo obtenido por resistividad y por dilatometría queda de manifiesto que existe una evolución de la respuesta asociada al ciclado en las distintas condiciones de tratamiento térmico. En los casos de la muestra as-cast y las tratadas a 200°C por 10 y 20 minutos, en cada ciclo se disminuye la fracción de martensita transformada y consecuentemente las histéresis observadas en las curvas. Esto implica que cuando se produce la transformación martensítica inducida por temperatura existe algún proceso irreversible que dificulta la transformación en el ciclo posterior. Estos procesos irreversibles pueden estar asociados a plasticidad durante la transformación o a la formación de precipitados.

Efecto de los Nano-Precipitados:

Las curvas de resistividad y dilatometría muestran que cuando se incrementa el tiempo de TT, las temperaturas de transformación se corren hacia temperaturas menores lo que se manifiesta en una menor histéresis producto de la reducción del volumen de martensita transformado. Estos corrimientos se asocian a dificultades mecánicas que los precipitados imponen a la transformación martensítica. Además, en una adecuada densidad y distribución, estos precipitados endurecen la matriz y permiten una transformación termoelástica y la consecuente pseudoelasticidad. Es interesante notar que un TT de 20 min produce una precipitación de tamaño similar pero en menor densidad que la tratada por 3h, y luego de 3 ciclos térmicos presenta indicios de pseudoelasticidad. Esto abre las puertas a un posterior estudio para determinar el tratamiento térmico (variando temperatura y tiempo) que genera una distribución y tamaño de precipitados adecuados para obtener ciclos pseudoelásticos reversibles.

Referencias:

- [1] "Superelastic Effect in Polycrystalline Ferrous Alloys". T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida. Science vol 333 (2011), p. 68-71.
- [2] "Microstructure and martensitic transformation in the Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy with B2-type coherent fine particles". T. Omori, M. Nagasaki, M. Okano, K. Endo, and R. Kainuma. Applied Physics Letters (2012), p. 1-4.



“Microesferas vítreas como agentes portadores de fármacos para el tratamiento de carcinomas hepatocelulares”

María Pía Otarola Verón

Becaria de Escuela de Verano

Estudiante Avanzada de Ingeniería Industrial – U.N.S.J.

Edison Rivera Figueroa

Director de Beca de Verano

Departamento materiales nucleares

División de aplicaciones médicas e industriales

Comisión Nacional de Energía Atómica

Centro Atómico Bariloche - Instituto Balseiro

Escuela de verano

2015



Contenido

Agradecimientos	3
1. RESUMEN.....	4
2. ABSTRACT.....	5
3. OBJETIVOS	6
4. INTRODUCCIÓN	7
4.1. Análisis de la situación del cáncer en Argentina y el mundo.....	7
5. MARCO TEÓRICO GENERAL	8
5.1 Anatomía y fisiología del Hígado	8
5.2 Cáncer de Hígado.....	8
5.2.1 Tipos de cáncer de hígado: Clasificación.....	9
5.2.1.1 Carcinoma Hepatocelular (CHC).....	9
5.2.1.1.1 Tratamientos para el CHC.....	9
5.3 Quimioembolización arterial trans-catéter: TACE-DEB	10
5.4 Microesferas vítreas como agentes portadores de fármacos	11
5.4.1 Características físicas y químicas deseables en las microesferas para quimioembolización.....	11
6. Metodología experimental.....	12
6.1. Fabricación del vidrio.....	12
6.2. Obtención de las microesferas vítreas	13
6.3. Separación en fases y lixiviado de la fase soluble.....	15
6.4. Caracterización de Microesferas Porosas.....	15
6.5 Estudios de las cinéticas de adsorción de Doxorubicina.....	17
6.6 Esquema integrador del Proceso de Obtención de Microesferas	18
7. RESULTADOS Y DISCUSION.....	20
7.1 Proceso de Preparación del vidrio especial	20
7.2 Proceso de Obtención de Microesferas	20
7.3 Proceso de Generación de Porosidad sobre las Microesferas	21
7.4 Estudio de la Cinética de Adsorción	26
7.4.1 Adsorción de Doxorubicina	26
7.4.2 Calibración del espectrofotómetro UV/Vis con Doxorubicina.....	27



7.4.3	Cinética de adsorción de Doxorubicina	29
8.	CONCLUSIONES	34
9.	REFERENCIAS	36



Agradecimientos

Se agradece a Mgter. Edison Rivera Figueroa, la generosidad de compartir su conocimiento, experiencia y por brindarme herramientas para ser una buena profesional, al Dpto. de Materiales Nucleares y C.N.E.A. la posibilidad de acceder a esta Beca de verano, a Facundo Castro, Pierre Arneodo y Javier Curiale por su hospitalidad y su excelente predisposición durante la estadía en el C.A.B., finalmente a mis seres queridos y a Dios que conocen cuanto he crecido con esta experiencia.



1. RESUMEN

En la actualidad, el carcinoma hepatocelular (CHC) es la segunda causa más común de muerte por cáncer en el mundo, se estima fue el responsable de casi 746.000 muertes en el año 2012(1). La principal opción de tratamiento de esta patología es la recesión quirúrgica, desgraciadamente un gran porcentaje de los pacientes diagnosticados no son elegibles para este procedimiento(2)]. Por ello, se ha profundizado en la investigación de terapias alternativas que permitan mejorar el pronóstico de pacientes que se encuentren en estadios intermedios o avanzados de esta enfermedad. La quimioembolización hepática con microesferas cargadas con agentes anti-cancerígenos (TACE-DEB) es una de las alternativas más prometedoras. Este procedimiento permite dirigir y liberar fármacos directamente sobre el lecho tumoral, disminuyendo considerablemente los efectos secundarios producidos por la quimioterapia sistémica convencional.

En este trabajo se obtuvieron microesferas vítreas porosas para quimioembolización a partir de partículas irregulares de un vidrio tipo borosilicato de sodio (Vycor®) de composición nominal: $65.6\text{SiO}_2 - 27.8\text{B}_2\text{O}_3 - 6.0\text{Na}_2\text{O} - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$ (porcentaje en peso). La metodología seguida involucró diversas etapas; fabricación del vidrio, molienda y tamizado, esferoidización por flujo viscoso, separación en fases y lixiviado de la fase soluble. Asimismo, se caracterización las microesferas utilizando microscopía óptica (MO), y microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, mediante espectrofotometría UV/Vis se estudiaron las cinéticas de adsorción de Doxorubicina en microesferas obtenidas a través de diferentes tratamientos térmicos y químicos.

Los resultados presentados en este documento, fueron obtenidos durante la escuela de verano 2015 del Instituto Balseiro – Centro Atómico Bariloche, en las instalaciones del Departamento Materiales Nucleares, División de Aplicaciones Médicas e Industriales, bajo la supervisión del Mgter. Edison Rivera Figueroa.

Palabras clave:

Microesferas - Doxorubicina - Quimioembolización



2. ABSTRACT

Hepatocellular carcinoma (HCC) is now the second most common cause of cancer death worldwide and has been estimated to be responsible for about 746,000 deaths in 2012. Therefore, research has been focused on the investigation of alternative therapies in order to improve the prognosis of patients who are at intermediate or advanced stages of this disease. Hepatic chemoembolization with microspheres loaded with anti-cancer agents (DEB-TACE) is one of the most promising alternative therapies. This procedure allows directing and releasing the drug directly into the tumor bed, thereby significantly reducing the side effects brought about by systemic chemotherapy. In this work, porous glass microspheres were obtained from irregular particles of a sodium borosilicate glass type (Vycor®) of nominal composition: $0.6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 65.6\text{SiO}_2 \cdot 27.8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6.0\text{Na}_2\text{O}$ (weight percent).

The methodology followed involved glass manufacturing, processing of the material to change its size, shape and composition, adsorption treatment of the drug and some characterization techniques to determine qualities and parameters of porous ceramic microspheres recently obtained.

The results presented here were obtained during the Instituto Balseiro 2015 summer school – Bariloche at Centro Atómico, on the premises of the Nuclear Materials Department, Division of Medical and Industrial Applications, under the supervision of Mgter. Edison Rivera Figueroa.

Keywords:

Porous glass microspheres - Doxorubicin - Chemoembolization



3. OBJETIVOS

Durante el mes de Febrero de 2015 en Instituto Balseiro – Centro Atómico Bariloche, en las instalaciones del Departamento Materiales Nucleares, División de Aplicaciones Médicas e Industriales, se desarrolló la Práctica de Verano, cuyo objetivo general ha sido determinar la máxima adsorción de agente anticancerígeno, doxorubicina, sobre la superficie de microesferas vítreas porosas que hayan sido obtenidas a través de diferentes tratamientos térmicos para la separación en fases y lixiviación en diversos medios.

Para alcanzar el objetivo general, se debió cumplir secuencialmente una serie de objetivos específicos, que fueron:

- Realizar una revisión bibliográfica sobre la temática de microesferas vítreas como agentes portadores de fármacos para el tratamiento de carcinomas hepatocelulares
- Preparar el vidrio tipo Vycor®, efectuar procesamiento mecánico del vidrio mediante molienda y tamizado
- Obtener microesferas vítreas sólidas
- Aplicar la técnica de separación en fases con diferentes tratamientos térmicos
- Efectuar el proceso de Lixiviación para la remoción de la fase soluble
- Caracterizar las microesferas utilizando microscopía óptica (MO), y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Determinar las cinéticas de adsorción mediante espectrofotometría UV/Vis
- Redactar el informe final de la práctica y elaborar el póster.



4. INTRODUCCIÓN

4.1. Análisis de la situación del cáncer en Argentina y el mundo.

La Argentina se encuentra dentro del rango de países con incidencia de cáncer media-alta (172,3 – 242,9 casos por 100000 habitantes); de acuerdo a las estimaciones realizadas por la IARC para el año 2012(3). Esta estimación corresponde a más de 100.000 casos nuevos de cáncer en ambos sexos por año, con porcentajes similares tanto en hombres como en mujeres(3).

Se conocen más de 200 tipos diferentes de cáncer. Los más comunes son: de piel, pulmón, mama y colon-recto(4). La tasa de mortalidad más alta por esta enfermedad en Argentina, se asocia al cáncer de mama seguido por el cáncer colorrectal(4). Este último es un tipo muy común de cáncer primario, que se propaga hacia el órgano más grande del sistema digestivo, el hígado, causando distintas neoplasias hepáticas, generalmente, el Carcinoma hepatocelular (CHC).

De acuerdo a su tasa de ocurrencia el CHC es el cáncer de hígado más común entre los adultos, siendo la segunda causa de muerte por cáncer en el mundo. Este tipo de carcinoma crece rápidamente y para cuando es detectado, suele estar en estado avanzado o fase terminal. En razón de esto, existe un gran interés en implementar o desarrollar técnicas alternativas que permitan incrementar la tasa de supervivencia de los pacientes con esta afección, y más aún en aquellos en los cuales los tratamientos convencionales no son una opción viable.

Las terapias alternativas para el CHC que actualmente están siendo utilizadas y/o probadas experimentalmente son categorizadas en tres grupos; técnicas localizadas, intra-arteriales y terapias biológicas. En el primer grupo destacan; la ablación tumoral por inyección percutánea de etanol (PEI), radiofrecuencia (RFA), terapia de coagulación por microondas (MCT), crioablación, termoterapia láser intersticial (ILT) y ultrasonido enfocado de alta intensidad (HIFU))(5). Por su lado, los tratamientos intra-arteriales incluyen la embolización, quimioembolización y la radioembolización(6).

Los procedimientos de radioembolización y quimioembolización se practican en el mundo desde hace más de una década, pero en nuestro país la utilización de microesferas cargadas con anti-cancerígenos se inició recién en 2013. Los portadores de fármacos utilizados en Argentina son importados y su costo por cada dosis es elevado, limitando la accesibilidad a estos tratamientos. Por su parte, Investigadores del Centro Atómico Bariloche en colaboración con Médicos especialistas del Centro Oncológico A.H. Roffo, están desarrollando un proyecto para la elaboración y estudio experimental de microesferas para el transporte de fármacos aplicables a quimioembolización, que sean cien por ciento Argentinas, con el fin de reducir costos en este tipo de tratamientos(5).

5. MARCO TEÓRICO GENERAL

A continuación se realiza una pequeña descripción de los principios anatómicos, fisiológicos y biológicos que son tratados a lo largo de este trabajo.

5.1 Anatomía y fisiología del Hígado

El hígado es el órgano más grande del sistema digestivo, localizándose en el costado derecho del abdomen. Es una glándula en forma de cuña (ver figura 1) que se considera constituida por dos lóbulos principales; el derecho y el izquierdo, divididos por el segmento falciforme. Este órgano recibe aporte sanguíneo por dos vías; la vena porta de la cual recibe la mayor parte de sangre (entre el 70 y 80 %) y el restante de la arteria hepática(6).

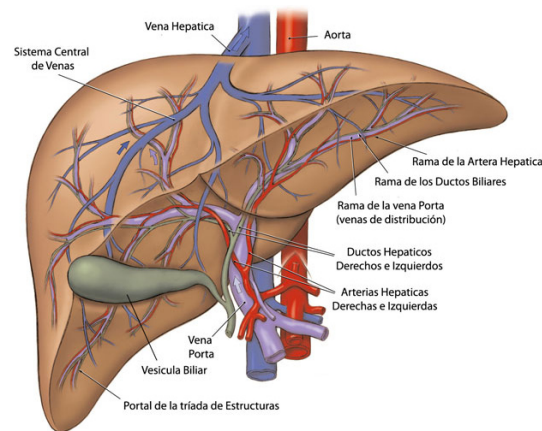


Figura 1: Anatomía Interna del hígado

Entre las funciones que desarrolla este órgano se destacan:(9)

- Producción de bilis: necesaria para la digestión de los alimentos
- Metabolismo de los carbohidratos
- Metabolismo de los lípidos
- Síntesis de proteínas, como la albúmina y las lipoproteínas;
- Síntesis de factores de coagulación
- Desintoxicación de la sangre, neutralización de toxinas, la mayor parte de los fármacos y la hemoglobina

5.2 Cáncer de Hígado

El hígado se compone de diversos tipos de células, esto hace que en él, puedan desarrollarse distintas clases de tumoraciones; benignas y malignas. De las cuales, solo las segundas constituyen estados neoplásicos, siendo el carcinoma hepatocelular el caso más común(8).



5.2.1 Tipos de cáncer de hígado: Clasificación

El cáncer de hígado puede tener su origen en el mismo órgano o debido a células des-diferenciadas que provienen de otros tejidos. Esto permite clasificar los carcinomas hepáticos en dos formas: (9)

- Carcinomas primarios: que son los tumores que se originan en el hígado y son bastante agresivos.
- Carcinomas secundarios o metastásicos: las metástasis hepáticas se producen cuando células neoplásicas de otro tejido, migran a través del sistema vascular quedando fijadas en el hígado. Esta afección suele ser más frecuente que los tumores primarios y son desarrolladas principalmente por la metástasis de carcinomas de colon-recto, piel, páncreas, estomago, seno, pulmones, riñones, entre otros.

5.2.1.1 Carcinoma Hepatocelular (CHC)

Los carcinomas hepáticos, tanto primarios como secundarios, presentan altos índices de incidencia en la población mundial. Siendo el tipo de cáncer del hígado más frecuente, representando entre el 80 y 90% de las neoplasias hepáticas, con una incidencia mayor en los hombres que en las mujeres, principalmente en personas con edades superiores a los 50 años (9).

5.2.1.1.1 Tratamientos para el CHC

Los tratamientos para esta afección dependen principalmente del estadio de la enfermedad en el momento del diagnóstico. En pacientes con carcinomas en estados iniciales, las terapias están enfocadas en curar la afección a través de terapias convencionales como la resección quirúrgica o el trasplante hepático. Sin embargo, un alto porcentaje de las personas diagnosticadas con CHC se encuentran en fases intermedias o avanzadas de la enfermedad, donde el tamaño o propagación de neoplasia limitan su tratamiento. En estas instancias los procedimientos alternativos son una buena alternativa para controlar el tumor.

Las terapias alternativas para el CHC que actualmente están siendo utilizadas y/o probadas experimentalmente son categorizadas en tres grupos; técnicas localizadas, intra-arteriales y terapias biológicas. En el primer grupo destacan; la ablación tumoral por inyección percutánea de etanol (PEI), radiofrecuencia (RFA), terapia de coagulación por microondas (MCT), crioablación, termoterapia láser intersticial (ILT) y ultrasonido enfocado de alta intensidad (HIFU)(10). Por su lado, los tratamientos intra-arteriales incluyen la embolización, quimioembolización y la radioembolización.(2)

Los tratamientos intra-arteriales pueden ser aplicados en carcinomas hepatocelulares, fundamentalmente debido a que este órgano recibe su suministro sanguíneo de dos fuentes (ver la sección 5.1), en donde, el tejido tumoral recibe sus nutrientes desde la arteria hepática, y el tejido sano, principalmente desde la vena porta. Al bloquear o embolizar la rama de la arteria hepática que alimenta el tumor, se produce la isquemia tumoral sin afectar las células sanas circundantes. (13)

5.3 Quimioembolización arterial trans-catéter: TACE-DEB

La quimioembolización intravascular(TACE-DEB)se basa en la administración de microesferas cargadas de agentes antineoplásicos (Doxorrubicina, Irinotecán, entre otros)directamente sobre el lecho tumoral hepático. En este procedimiento, se realiza una cateterización selectivamente de la rama derecha o izquierda de la arteria hepática para bloquear la vascularización tumoral, desde ahí, las partículas embolizadas liberan el fármaco, atacando de manera selectiva la zona afectada, aumentando así, la dosis efectiva del citotástico en el tumor con una notoria disminución de efectos secundarios. (1)

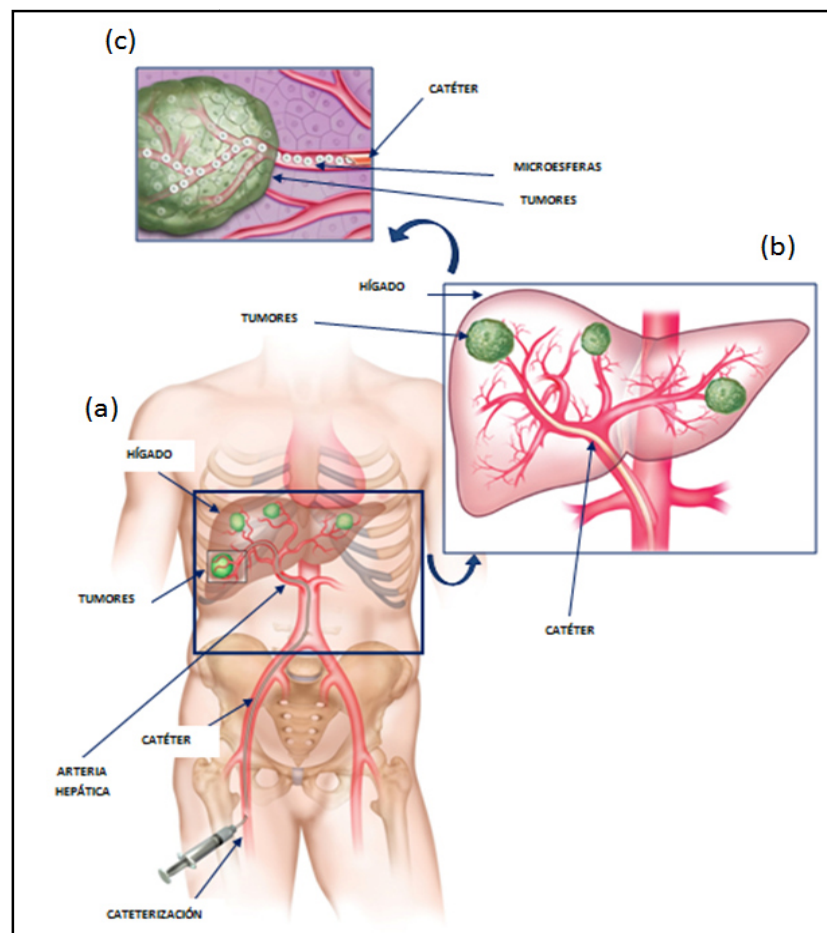


Figura 2.Esquema de la terapia de quimioembolización arterial trans-catéter TACE-DEB.

En la figura 2 se muestra un esquema del órgano hepático que presenta tumoraciones y su tratamiento mediante la técnica de TACE-DEB. Durante la quimioembolización, al paciente le es puesto un pequeño catéter en la arteria femoral (Esquema A), y a través de la navegación por dentro de los vasos se dirige la punta de este catéter hasta llegar a la arteria hepática, permitiendo inyectar las partículas cargadas de fármaco en el tumor o tumores presentes (Esquema B). Luego de la inyección, las microesferas embolizan, impidiendo la circulación de sangre a través del vaso sanguíneo. Posteriormente, el fármaco se desorbe en la zona tumoral y queda atrapado dentro del tumor ejerciendo mayor efecto sin la repercusión sistémica que presenta la quimioterapia convencional. (Esquema C).

5.4 Microesferas vítreas como agentes portadores de fármacos

Actualmente, se busca mejorar el transporte de medicamentos en forma selectiva a los órganos comprometidos con tumoraciones cancerosas, y lograr la liberación controlada de los medicamentos para su tratamiento. Existen varios sistemas de direccionamiento y liberación controlada, a nivel de las micropartículas se destacan las microesferas.

Las microesferas para aplicaciones de quimioembolización hepática, son partículas esféricas con tamaños micrométricos entre 20 -1000 μm . Estas pueden ser fabricadas en materiales poliméricos, cerámicos o vítreos. Asimismo, pueden ser sólidas o huecas (12)

Las microesferas porosas desarrolladas por la División de Aplicaciones Médicas e Industriales del Centro Atómico Bariloche (CNEA) están dirigidas al tratamiento de tumores hepáticos, por quimioembolización y su función es ser matriz portadora de fármacos.

5.4.1 Características físicas y químicas deseables en las microesferas para quimioembolización

Considerando la aplicación a la cual están dirigidas estas partículas, es necesario que las microesferas cumplan con determinadas propiedades físicas y químicas, las cuales se encuentran resumidas en la tabla 2. **Tabla 1.** Características físicas y químicas de las microesferas

Característica	Descripción breve
Composición Bioerosión	Debe ser biocompatible, no causar reacciones fisiológicas adversas en el organismo, se debe asegurar que los fluidos corporales no erosionen las partículas, de lo contrario se pierde su funcionalidad
Tamaño de la partícula	Una distribución estrecha de los tamaños de partículas permite la liberación controlada y uniforme del medicamento y la correcta embolización de los vasos del hígado



Alta esfericidad Superficie lisa	Permite que las microesferas tengan mayor fluidez en el torrente sanguíneo y no se produzcan daños sobre las paredes del hígado.
Área superficial/porosidad	Alta área superficial específica permite almacenar mayor cantidad de medicamento por unidad de masa, se controlan las cinéticas de almacenamiento y liberación de fármaco variando estas características

6. Metodología experimental

La metodología experimental que fue seguida a lo largo de este trabajo involucró diferentes etapas:

- Fabricación del vidrio
- Obtención de las microesferas vítreas
- Separación en fases y lixiviado de la fase soluble
- Estudio de las cinéticas de adsorción de Doxorrubicina

6.1. Fabricación del vidrio

Para la obtención de las microesferas vítreas, se preparó un vidrio Vycor de composición: $65.6\text{SiO}_2 - 27.8\text{B}_2\text{O}_3 - 6.0\text{Na}_2\text{O} - 0.6\text{Al}_2\text{O}_3$ (% peso). Para esto, se pesaron los reactivos mostrados en la tabla 3 en las cantidades estequiométricas adecuadas para obtener 100 gramos de vidrio.

Tabla 2. Reactivos empleados para la obtención del Vidrio.

REACTIVO		MASA (g)
Dióxido de Silicio	SiO_2	65,689
Tetraborato de Sodio	$\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$	37,105
Trióxido de Boro	B_2O_3	14, 329
Óxido de Aluminio	Al_2O_3	0,601

Seguido a esto, los polvos fueron puestos en un recipiente plástico, donde se mezclaron y dejaron en homogenización con ayuda de agitación mecánica por cerca de 20 horas. Luego, la mezcla se depositó en un crisol de platino-oro y mediante un horno Deltech DT-31, se llevó a una temperatura de 1600°C durante dos horas.

La fundición se vertió y prensó sobre dos placas de acero, técnica que es conocida como Splat-Cooling y permite alcanzar altas velocidades de enfriamiento, del orden de 200°C/s vitrificando el fundido. En la figura 3 indica el momento en que fue volcado el fundido y se realizó el prensado.



Figura 3. Preparación del vidrio – Splat-Cooling

Posteriormente, la placa de vidrio obtenida, Figura 4 (a) fue triturada, y las piezas más pequeñas se colocaron en un mortero de ágata, Figura 4 (b), las cuales fueron molidas usando el molino Fritzch Pullverisette 2, Figura 4 (c), durante 5 minutos.

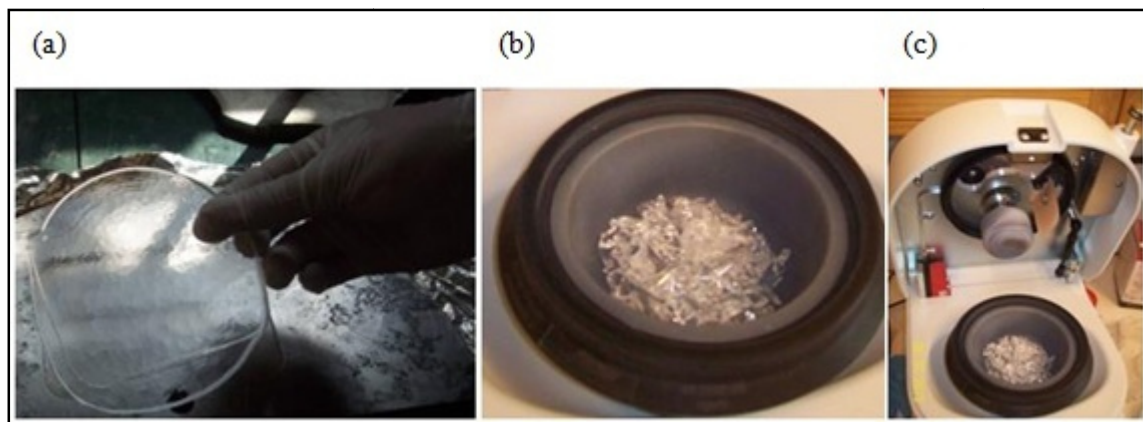


Figura 4.(a) Pieza de vidrio obtenido por Vitrificación del fundido de polvos reactivos (b) Vidrio fracturado en trozos grandes para efectuar la primera fase de Molienda (c) Molino utilizado para en la operación mecánica de molienda.

Los polvos resultantes de la molienda fueron tamizados utilizando para ello mallas con luz de poro de 193 y 70 micrones (μm). Este proceso se realizó sucesivamente hasta que todas las partículas pasaran por la malla de 70 μm . Luego, las partículas vítreas con esta granulometría se dejaron secando a 90 °C hasta el momento de la fabricación de las esferas.

6.2. Obtención de las microesferas vítreas

En este trabajo, se utilizó la técnica de esferoidización por llama o de flujo viscoso para la obtención de las microesferas vítreas. Ésta consistió en espolvorear las partículas

con tamaños menores a $70 \mu\text{m}$ sobre la llama, de tal manera permitiera disminuir la viscosidad del material y que fuese esferoidizada por la acción de la tensión superficial.

La figura 5 muestra el montaje experimental utilizado en la obtención de las microesferas vítreas. Este sistema pertenece al Departamento Materiales Nucleares, y en él, se resaltan tres zonas básicas: una de alimentación del polvo, otra de canalización de la llama en donde ocurre la esferoidización, y la de recolección de las microesferas. La región de esferoidización trabaja con una llama que se obtiene de la combustión de propano-butano-oxígeno y alcanza una temperatura cercana a los $2000 \text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 5. Esquema del sistema usado para obtener las microesferas.

Las microesferas producidas, quedan atrapadas en el ciclón, de donde luego fueron extraídas y tamizadas. Para los fines prácticos de este trabajo, solo se decidió enfocar el estudio utilizando microesferas con tamaños inferiores a $103 \mu\text{m}$. En la figura 6, se muestran las microesferas obtenidas.



Figura 6. Microesferas obtenidas



6.3. Separación en fases y lixiviado de la fase soluble

Estudios preliminares que se han realizado en el Departamento Materiales Nucleares, han mostrado que durante el proceso de esferoidización, tiene lugar la formación de una capa superficial rica en SiO_2 sobre las microesferas. Ésta heterogeneidad tiene que ser eliminada, para ello se realizó un lavado de las partículas con una solución de HF (ácido fluorhídrico) 0,5 M, durante 5 horas en continua agitación. Posteriormente, se realizaron sucesivos lavados con agua destilada para eliminar posibles residuos ácidos en las microesferas. Seguido a esto, se eliminó el exceso de líquido y el material se dejó secando en una estufa a 100°C .

Luego, las microesferas fueron puestas en crisoles cerámicos y llevadas a 660°C durante 4 y 8 horas, para la separación en fases; una de ellas rica en dióxido de silicio y otra en óxidos de sodio y boro que es soluble.

El material resultante se lixivió en dos medios acuosos: agua destilada y ácido clorhídrico (HCl) 1N, a 90°C durante un total de 48 horas.

Por último, la solución lixivante se eliminó bajo campana, se lavaron sucesivamente las microesferas en agua y se dejaron secando a 90°C .

6.4. Caracterización de Microesferas Porosas

Se caracterizaron las microesferas porosas utilizando microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

En el desarrollo de la técnica de microscopía óptica se utilizó el microscopio óptico Leica modelo DM2500 M, perteneciente al Departamento de Materiales Nucleares, el cual permitió la adquisición de imágenes de las microesferas. Las imágenes obtenidas por MO se realizaron a través de luz transmitida y fueron analizadas con el programa Imagen J para extraer información sobre la distribución de tamaños de las partículas.

Para la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó el Microscopio electrónico SEM FEG NovaNano 230, que se muestra en la Figura 7, perteneciente al Departamento de Caracterización de Materiales.



Figura 7. Microscopio electrónico SEM FEG NovaNano 230 perteneciente al Departamento de Caracterización de Materiales

Se observaron 4 muestras de microesferas vítreas porosas. En cualquier caso, toda muestra corresponde a microesferas de material cerámico, que no conducen la electricidad. Por tanto, antes de realizar la microscopía con el haz de electrones, cada muestra debió ser preparada sobre un portamuestras como el presentado en la Figura 8, el que se colocó una cinta adhesiva de grafito y las microesferas directamente sobre ella. Se depositó sobre cada muestra, una capa delgada de oro, obtenida por el método conocido como “sputtering” o por evaporación en vacío. Posteriormente, se realizaron las observaciones y toma de imágenes SEM. Dichas micrografías reflejan las características superficiales de las microesferas y proporcionan información sobre su estructura porosa.



Figura 8. Portamuestras de Microscopio electrónico SEM donde se colocaron sobre una cinta adhesiva de grafito directamente las muestras de microesferas

6.5 Estudios de las cinéticas de adsorción de Doxorubicina

Mediante la técnica de espectrofotometría UV/Vis se estudiaron las cinéticas de adsorción de Doxorubicina en microesferas obtenidas a través de diferentes tratamientos térmicos y químicos, se utilizó el espectrofotómetro de UV/Vis de doble haz marca Perkin Elmer modelo Lambda 35, perteneciente a la División de Cinética Química, ver Figuras 9 (a), 9 (b) y 9 (c).



Figura 9. (a) y (b) Espectrómetro de UV/Vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 35, perteneciente a la División de Cinética Química. (c). Celdas de cuarzo del equipo de Espectrofotometría UV/Vis.

En primer lugar se preparó una solución madre en agua destilada de concentración 100 mg/L utilizando Clorhidrato de Doxorubicina liofilizado marca Delta Farma (en su presentación de 50 mg) en un matraz de 250mL.

Para cuantificar la adsorción de esta molécula en las microesferas vítreas porosas, fue necesario realizar la calibración de la absorción en función de la concentración. Para esto se utilizaron las soluciones mostradas en la Figura 10, las mismas se obtuvieron por dilución de la solución madre en balones de volumen 50 mL a concentraciones 5-10-20-30-40-50-60 y 80 mg/L.



Figura 10. Soluciones de Doxorubicina usadas para calibrar el espectrofotómetro de UV/Vis.

Las cinéticas de adsorción de Doxorubicina se realizaron desde una solución de concentración 45 ppm (mg/L) en un primer estudio, y en un segundo paso utilizando una inicial de 100ppm. Los estudios cinéticos se desarrollaron a temperatura ambiente, usando celdas de cuarzo del equipo de espectroscopia, que contenían 3mL de la solución y una masa de la respectiva muestra de microesferas a ensayar, cercana a los 40 mg. Las celdas se mantuvieron en agitación a 300 rpm y se registraron los valores de absorbancia cada 10 o 20 minutos hasta la decoloración de las soluciones.

En la figura 11 se muestra las celdas conteniendo 3mL de solución de Doxorubicina y la muestra correspondiente a microesferas tratadas térmicamente a 660°C durante 4 horas y lixiviadas en medio acuoso (celda 1) y ácido (celda 2).

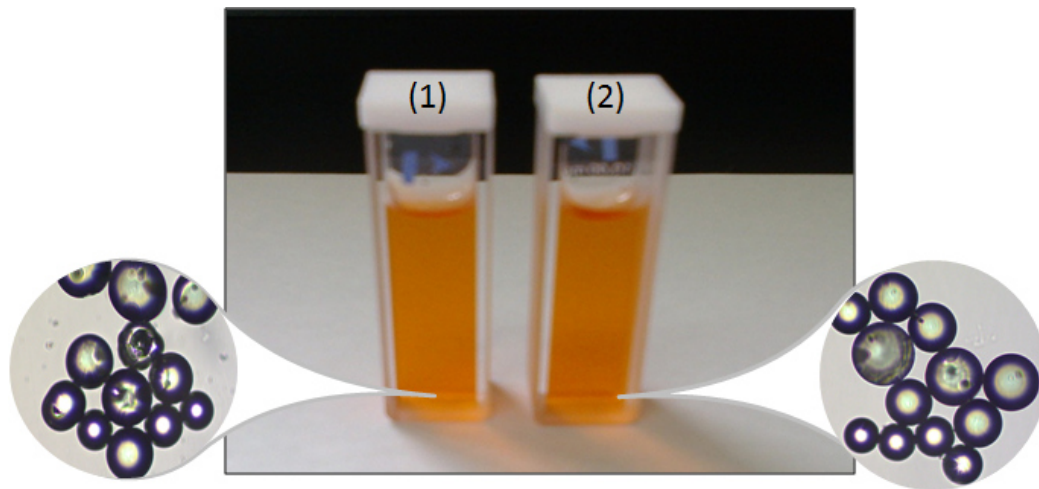


Figura 11. Celdas de cuarzo con las soluciones iniciales de de Doxorubicina para muestras de microesferas (su apariencia a nivel microscópico) con igual tratamiento térmico y diferente agente de lixiviación.

La cuantificación de Doxorubicina adsorbida por las microesferas se determinó indirectamente, a partir de los datos de Absorbancia en función del tiempo, se encontró la concentración final de Doxorubicina en solución y este valor se restó de la concentración inicial. La diferencia de concentraciones multiplicada por el volumen de solución en la celda, y dividida por la masa en gramos de la muestra colocada en la misma celda, corresponde a la cantidad de Doxorubicina adsorbida por cada gramo de muestra de microesferas.

6.6 Esquema integrador del Proceso de Obtención de Microesferas

Se presenta a continuación, en la Figura 12, un diagrama que resume el proceso general y los subprocesos desarrollados para la obtención de Microesferas vítreas porosas cargadas con el agente quimioterapéutico.

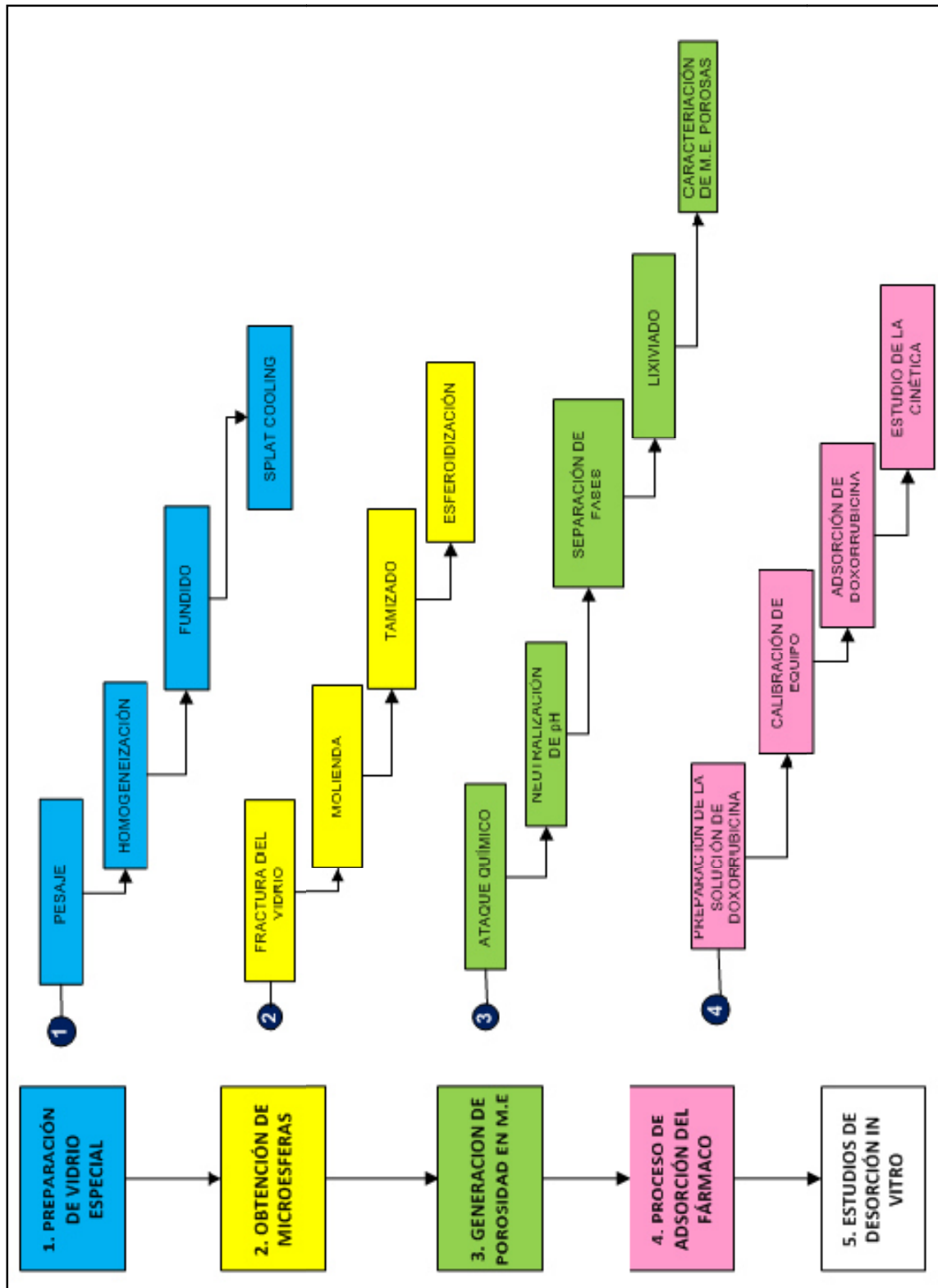


Figura 12: Etapas productivas del proceso para obtener Microesferas Porosas Vítreas.

7. RESULTADOS Y DISCUSION

7.1 Proceso de Preparación del vidrio especial

En esta etapa, se obtuvo un vidrio tipo Vycor® con un peso de 85,00 gramos, en una única pieza que se muestra en la Figura 13. Al momento de su obtención se colocaron reactivos suficientes, en las proporciones requeridas para producir 100 gramos de vidrio. Por lo tanto las pérdidas ascienden a 10-15% en masa. Estas pérdidas corresponden a la mezcla fundida que se adhiere al crisol y queda adherido a él, a su vez las pérdidas contienen la volatilización de sodio y boro durante el proceso de fundición.



Figura 13: Pieza de vidrio Vycor® obtenida.

7.2 Proceso de Obtención de Microesferas

- Molienda del Vidrio

Luego de la etapa de molienda, se obtuvo 85,00 gr. de vidrio en polvo, se tuvo una masa molida resultante de 65,53 gramos, las pérdidas corresponden al material que se volatilizó por su granulometría muy fina. Con lo cual en esta etapa, el porcentaje de pérdida en masa es del orden del 22,905%.

- Proceso de esferoidización

En la etapa de esferoidización se utilizaron 20,00 gramos de polvo de vidrio Vycor®. Se obtuvieron 17,00 gramos de Microesferas, luego de tamizarlas y separar partículas de polvo sin esferodizar e impurezas. Por lo tanto, las pérdidas relativas a la producción de microesferas son del orden del 15-20%. Las pérdidas en esta etapa, se pueden deber principalmente al mecanismo de recolección de las mismas, las microesferas de menor tamaño son más difíciles de juntar. Se pierde una gran masa de microesferas por procesos de volatilización. Reducir la masa de microesferas que se pierde en este proceso, puede ser un tema interés para futuros trabajos.



7.3 Proceso de Generación de Porosidad sobre las Microesferas

- Separación de fases

El proceso de separación de fases es una etapa crucial en la fabricación de microesferas porosas. Aquí, se dio lugar a un proceso cinético de separación en fases por descomposición espinodal, generando una fase de dióxido de silicio y otra rica en sodio y boro que es acuosoluble. Este tratamiento fue realizado a una temperatura de 660 °C, con tiempos de exposición de 4 y 8 horas, durante los cuales, se evidenció la formación de cuellos entre las microesferas, característica típica del proceso de sinterización, como en mostrará más adelante, y que afecta totalmente a la calidad del producto final.

En este caso, la muestra de microesferas obtenidas tiene fines investigativos y experimentales, por lo cual el fenómeno de sinterización no causó mayores inconvenientes y la muestra continuó siendo de utilidad para el estudio. En caso de que las microesferas se produzcan para aplicaciones médicas, los cuellos sinterizados pueden generar obstrucciones en el catéter utilizado en la técnica TACE-DEB ó dañar las paredes de los vasos sanguíneos.

Para obtener mejores resultados y evitar el sinterizado de la muestra se dispuso extraer las microesferas del horno y revolverlas cada intervalos de tiempo de 15 minutos o menos en lo posible.

- Lixiviación

El proceso de lixiviación fue controlado a través de la pérdida de masa del material durante el tratamiento. Las Microesferas que estuvieron a 660°C por 4 horas perdieron cerca de un 28% de su masa inicial, al estar en HCl 1N a 90 °C durante 48 horas , mientras que la muestra con el mismo tratamiento térmico pero lixiviada en agua, perdió cerca de 30% de su masa, como se referencia en la tabla 3. Estos valores evidencian que, la efectividad para remover la fase rica en Boro y Sodio, de ambos medios fue similar, siendo levemente mayor en agua, pero tendrían que hacerse más ensayos para llegar a una conclusión definitiva.

Tabla 3: Cálculo de porcentajes de pérdida en masa luego de la Lixiviación en agua destilada y en HCl 1N.

Medio de Lixiviación	Masa inicial de Microesferas (M_0)	Masa obtenida luego de la Lixiviación (M_1)	Porcentaje de pérdida $((M_0 - M_1) / M_0) \times 100$
HCl 1N	0,4 gramos	0,277 gramos	27,8%
H ₂ O	0,4 gramos	0,289 gramos	30,8%

- Caracterización de las muestras
 - a. Microscopia óptica por luz transmitida

En las Figuras 14 (a) y (b), se observan imágenes de las microesferas producidas en este trabajo, en ellas es apreciable una buena esfericidad de las partículas, así como una heterogeneidad en el tamaño de las mismas, esperable al utilizar polvos aciculares con granulometría menor a 70 μm .

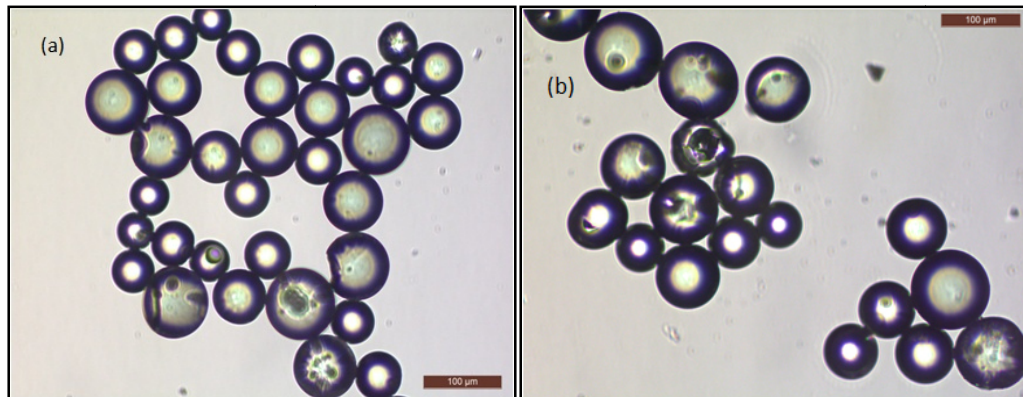


Figura 14: (a); (b) Fotografías tomadas usando Microscopio óptico utilizando luz transmitida. La escala corresponde a 100 μm .

A partir del conjunto de fotografías de MO tomadas sobre la muestra de microesferas y haciendo uso del Software libre, ImagenJ, se midieron 400 microesferas, permitiendo determinar la distribución de tamaños de las esferas, que es mostrada en la figura 15. En ésta, se observa que cerca del 47% de las microesferas tiene un diámetro menor a 60 μm , casi un 1% tiene diámetro superior a 100 μm , aproximadamente el 51% restante posee un diámetro entre 60-100 μm , producto de que algunas partículas de vidrio son alargadas tipo arroz, con tamaños superiores a los 70 micrones del tamiz en una dimensión, pero en forma transversal logran atravesarlo, dando lugar a esferas con tamaños mayores a los esperados.

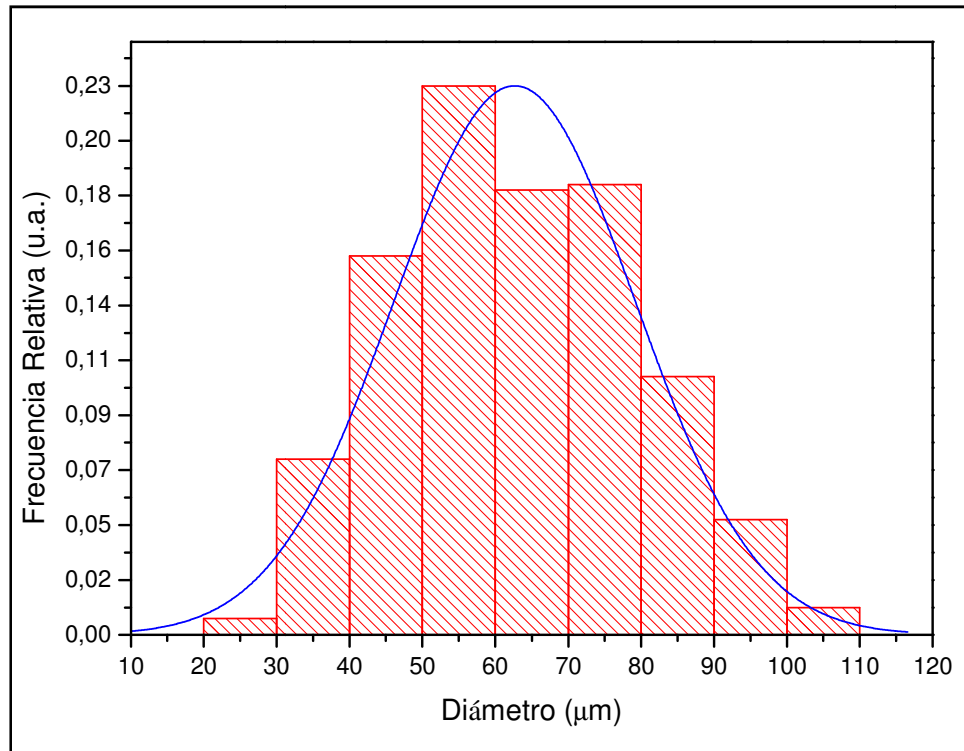


Figura 15: Distribución estadística del tamaño de microesferas, a partir de imágenes de Microscopio óptico

b) Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 16 se observan microesferas utilizando una magnificación de 1000X. Se pueden distinguir algunos defectos superficiales producidos durante la sinterización.

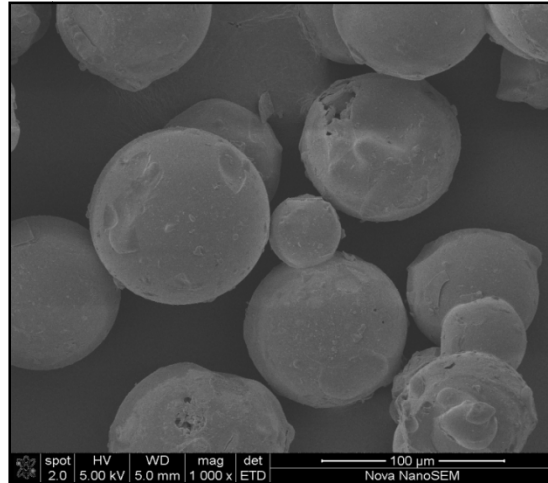


Figura 16. Micrografía SEM de Microesferas tratadas térmicamente a 660°C por 4 horas y lixiviadas en Agua. Vista a 1000X

Las imágenes SEM de la superficie exterior de las muestras de microesferas tratadas a 660°C por 4 horas y lixiviadas en agua y en HCl, Figuras 17 (a) y (b) respectivamente, permitieron observar una estructura porosa e interconectada.

La apariencia superficial de ambas muestras es similar, a pesar de que los medios de lixiviación en los que fueron tratadas son diferentes.

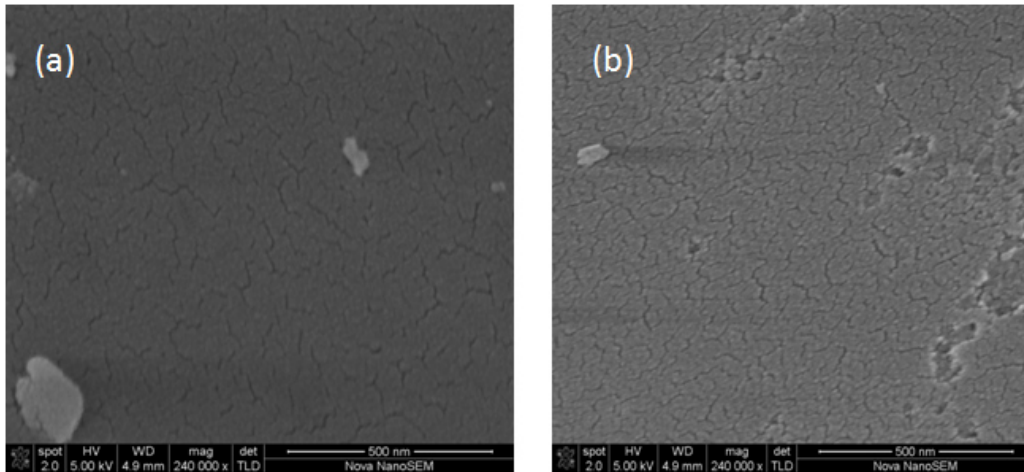


Figura 17: (a) Micrografía SEM de la superficie de una Microesfera tratadas térmicamente a 660°C por 4 horas y lixiviadas en Agua destilada. Vista a 240000X; (b) Micrografía SEM de la superficie de una Microesfera tratadas térmicamente a 660°C por 4 horas y lixiviadas en HCL. Vista a 240000X

Las Figuras 18 (a) y (b), son las micrografías de muestras sometidas durante 8 horas a un tratamiento térmico a 660°C y luego lixiviadas en Agua y HCl, respectivamente. Se observa en las imágenes que la porosidad es similar tanto en la superficie expuesta al agua como en la lixiviada con ácido.

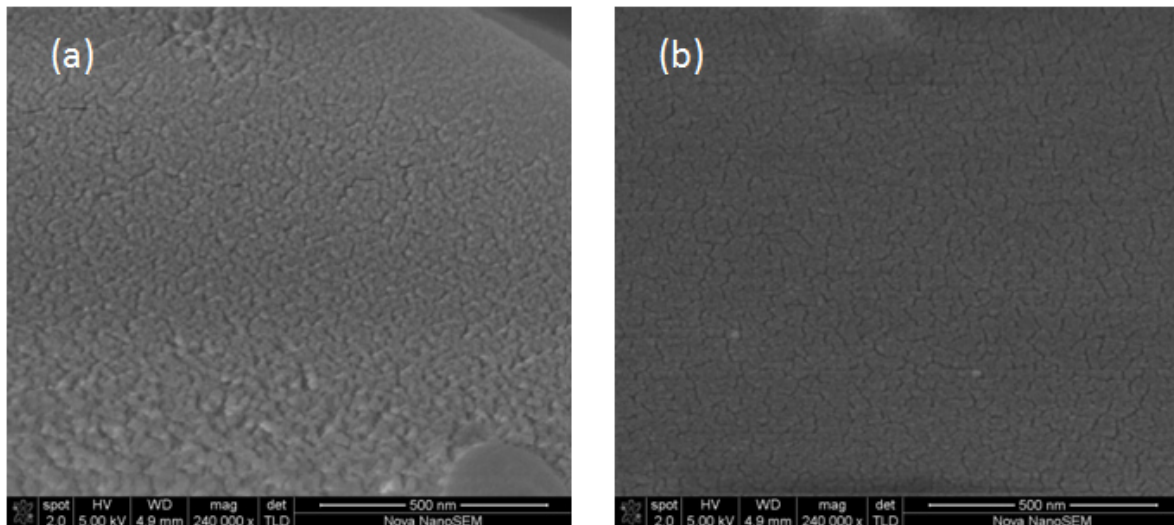


Figura 18: (a) Micrografía SEM de la superficie de una Microesfera tratadas térmicamente a 660°C por 8 horas y lixiviadas en Agua destilada. Vista a 240000X; (b) Micrografía SEM de la superficie de una Microesfera tratadas térmicamente a 660°C por 8 horas y lixiviadas en HCL. Vista a 240000X.



Se puede efectuar una comparación entre la apariencia de la superficie que presentan dos muestras sometidas a separación de fases a 660°C durante periodos de tiempo distintos y lixiviadas en el mismo medio.

Las Figuras 17(a) y 18(a), muestran microesferas tratadas a 660°C, durante 4 horas y 8 horas respectivamente, de igual forma se puede comparar las muestras de las Figuras 17(b) y 18 (b), en ambos casos puede advertirse que a medida que incrementa el tiempo del tratamiento térmico, se observan matrices con poros de mayor tamaño.

Esto puede deberse a que se modifica la cinética del proceso de separación de fases, también se produce un aumento progresivo de la inmiscibilidad entre fases, dando lugar a una separación de fases menos homogénea.

7.4 Estudio de la Cinética de Adsorción

7.4.1 Adsorción de Doxorrubicina

La doxorrubicina es un antibiótico de la familia de las antraciclinas (13). Se usa habitualmente en el tratamiento de gran variedad de formas de cáncer, entre ellas el Carcinoma Hepatocelular. (14)

La estructura química de la Doxorrubicina se presenta a continuación en la Figura 19 (a) (15), es interesante destacar que sobre los átomos de oxígeno la molécula presenta centros de densidad de carga negativa, el HCl le proporciona un carácter ácido a la solución, tal que permite protonar el grupo amino ($-NH_2$), generando una región de carga neta positiva. Esta característica de la estructura química es relevante para comprender el mecanismo de la interacción adsorbato-adsorbente en el proceso de adsorción de Doxorrubicina sobre la matriz porosa vítrea de la microesfera.

La molécula de doxorrubicina en solución acuosa presenta una densidad de carga positiva y es adsorbida por la afinidad eléctrica que existe con los puntos activos de la superficie de la matriz vítrea porosa. Estos sitios corresponden a puntos en la superficie con una carga neta, en este caso negativa debido a la presencia de grupos Silanoles Si-OH.

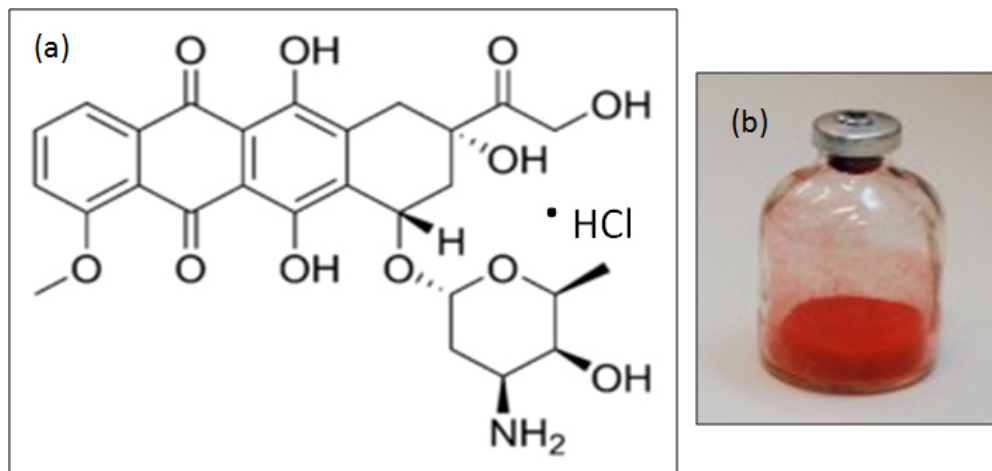


Figura 19(a) Estructura de la molécula de Doxorubicina; **(b)**Muestra de Doxorubicina en polvo

En la Figura 19 (b) se aprecia el color de la droga y su presentación en forma de polvo. Las soluciones de Doxorubicina son fotosensibles y se degradan alrededor de las 72 horas en refrigeración (13), por lo cual fue necesario prepararlas inmediatamente antes de la medición.

7.4.2 Calibración del espectrofotómetro UV/Vis con Doxorubicina

Utilizando el Espectrómetro UV/Vis se determinó el espectro de UV/Vis para la molécula de Doxorubicina, que puede observarse en la Figura 20, en la misma se pueden distinguir 4 picos en el espectro de absorción, el último corresponde a una banda de absorción en el espectro visible con un valor máximo de 480 nm. A esta longitud de onda se realizaron los ensayos, en razón de que a dicha longitud de onda, se mantiene aproximadamente estable el nivel de Absorbancia y para las concentraciones de las soluciones utilizadas en los ensayos, la relación concentración-absorbancia se mantiene en el rango de linealidad del equipo.

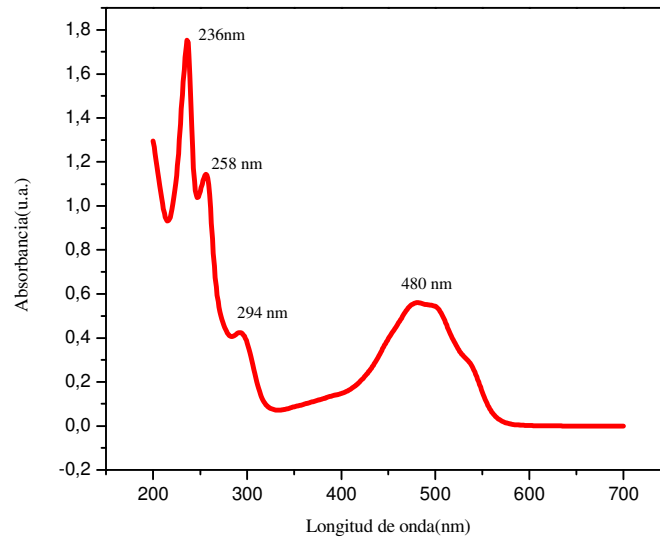


Figura 20: Espectro UV/Vis para la molécula de Doxorubicina

Se efectuó la calibración del Espectrofotómetro a 480 nm, con las soluciones de Doxorubicina y se obtuvo la Recta de Calibración, mostrada a continuación en la Figura 21, con un valor $R^2 = 0,999$. Del modelo matemático de la recta de calibración se deduce la ecuación (1), que permite calcular la Concentración de Doxorubicina en solución, conociendo el dato empírico de absorbancia.

Ecuación 1. Ecuación para el cálculo de la Concentración de Doxorubicina

$$\text{Concetración} \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right] = \frac{\text{Absorbancia} - 0,017}{0,017}$$

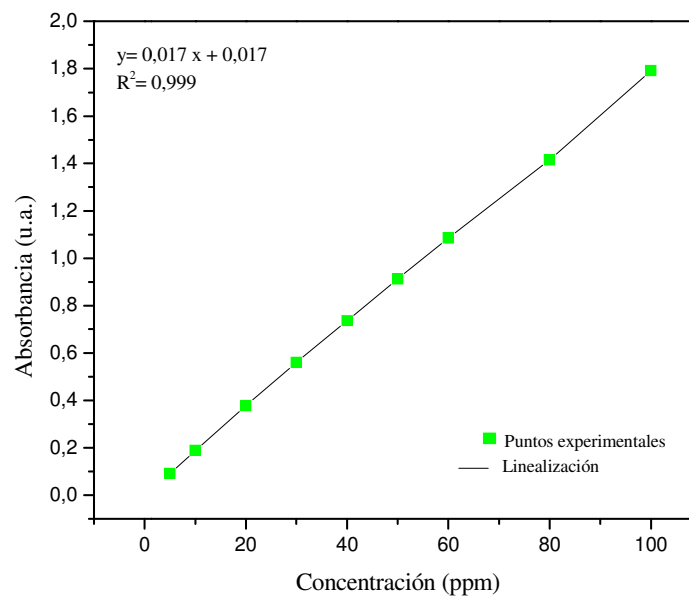


Figura 21: Calibración en Concentración-Absorbancia para Doxorubicina a 480 nm.

7.4.3 Cinética de adsorción de Doxorrubicina

A partir de los ensayos realizados, se determinaron las siguientes Cinéticas de adsorción para diferentes muestras de Microesferas:

- 1) Muestra de Microesferas Porosas Vítreas, con Tratamiento térmico de separación de fases a 660°C por 4 horas y lixiviación en HCl 1M.

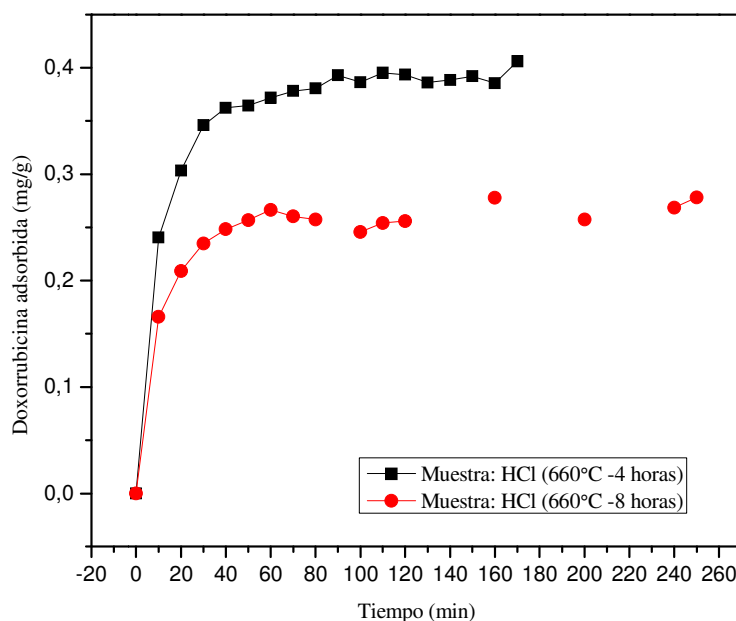


Figura 22: Cinéticas de adsorción de Doxorrubicina en Microesferas con tratamientos térmicos a 660°C de 4 horas y 8 horas, lixiviadas en Agua destilada.

En la Figura 22, se presentan las cinéticas de adsorción para 2 muestras de microesferas, tratadas a 660°C durante 4 horas y 8 horas, ambas lixiviadas en HCl 1N de ellas, se puede observar que la adsorción es baja, sin grandes diferencias entre ellas. Por ejemplo, utilizando una solución de concentración inicial de 45 mg/L la cantidad máxima de Doxorrubicina adsorbida por la muestra de 4 horas es aproximadamente 0,4 mg por gramo de esferas, mientras que la muestra de 8 horas adsorbió cerca de 0,278 mg de fármaco/gramo de muestra, ambas a un tiempo de 160 minutos.

- 2) Muestra de Microesferas Porosas Vítreas, con Tratamiento térmico de separación de fases a 660°C durante 4 horas y 8 horas y lixiviación en Agua destilada.

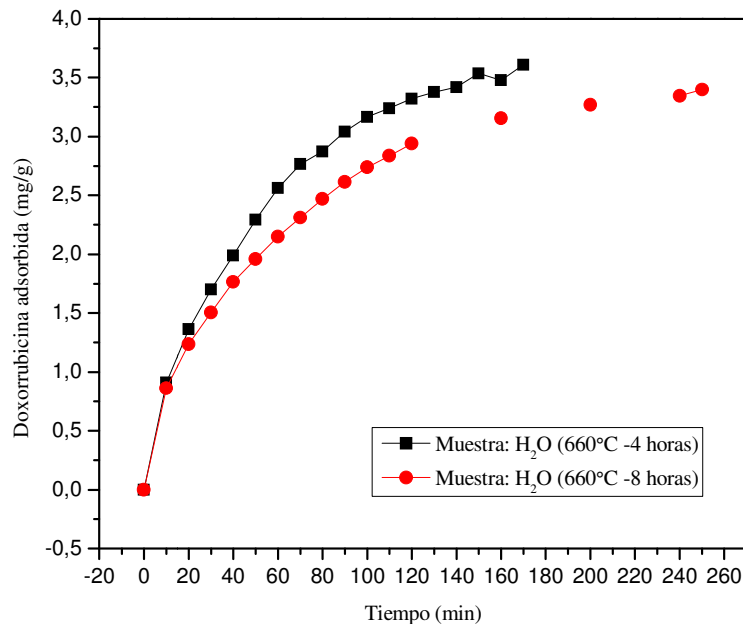


Figura 23: Cinéticas de adsorción de Doxorubicina en Microesferas con tratamientos térmicos a 660°C de 4 horas y 8 horas, lixiviadas en Agua destilada.

A partir de la Figura 23, se puede analizar y comparar las Cinéticas de adsorción de Doxorubicina sobre dos muestras de microesferas con tratamientos térmicos a 660°C de 4 horas y 8 horas, lixiviadas en Agua destilada.

Las velocidades de adsorción de ambas muestras se observa que son similares, la adsorción máxima de Doxorubicina en la muestra de 4 horas es aproximadamente de 3,608 mg por cada gramo de muestra, frente a una adsorción máxima de 3,398 mg de Doxorubicina por gramo de muestra para las microesferas tratadas térmicamente durante 8 horas.

Tomando como referencia las muestras tratadas a 660 °C/12 horas de la tesis de Edison Rivera (18) la adsorción de doxorubicina desde una solución de 45 mg/L, se incrementó en un 13% para la muestra tratadas a 660 °C durante 8, y en un 20% para la que estuvo a esa temperatura por 4 horas.

La naturaleza del medio de lixiviación Agua destilada, como fuente de grupos oxhidrilos (-OH), puede hacer que aumente la formación de grupos Silanoles sobre la matriz porosa, la química de la superficie cambia por la presencia de los grupos con densidad de carga negativa (Si-OH), incrementándose la cantidad de puntos activos sobre los cuales se puede quimisorber la molécula de Doxorubicina con densidad de carga positiva. Esto puede justificar los aumentos de la cantidad máxima de Doxorubicina adsorbida.

3) Comparación de las cantidades de Doxorubicina adsorbida sobre Microesferas Porosas Vítreas sometidas a diferentes tratamientos térmicos y lixiviadas en distitos medios.

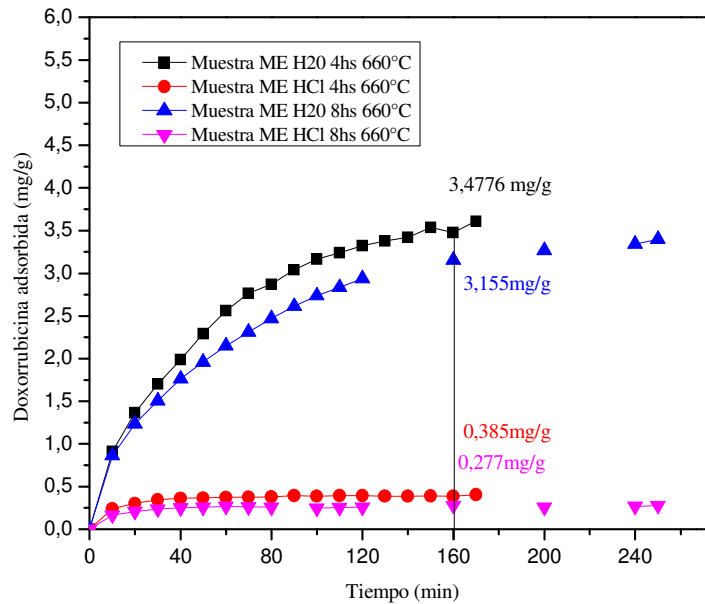


Figura 24: Cantidades máximas de Doxorubicina adsorbida por gramo de muestra luego de 160 minutos de iniciado el proceso de Adsorción

En la Figura 24 se presentan las Cinéticas de adsorción de las cuatro muestras analizadas anteriormente, al tomar un tiempo de 160 minutos desde el inicio del proceso de Adsorción sobre cada una de las respectivas muestras de microesferas, puede advertirse que la muestra de Microesferas tratadas térmicamente a 660°C durante 4 horas y lixiviada con agua destilada, es la que presentó la cantidad más alta de Doxorubicina adsorbida, corresponde a un valor de 3,4776 mg por gramo de muestra. Es importante destacar que este valor no corresponde con la máxima capacidad de Doxorubicina que puede adsorber la muestra.

Entre las razones que pueden justificar este comportamiento de la muestra, se encuentran los anteriormente mencionados, la reducción de la duración del tratamiento térmico, que permite una separación de fases más homogénea. Sumado a esto la naturaleza del medio acuoso como agente de lixiviación, favorece la formación de grupos Silanoles, que actúan como puntos activos sobre la superficie de la matriz porosa vítrea, produciendo la quimisorción de la molécula de Doxorubicina.

En una prueba adicional, se estudió la cinética de adsorción de Doxorubicina sobre una muestra de microesferas tratadas térmicamente a 660°C por 4 horas y lixiviada en agua, partiendo de una solución de Doxorubicina de concentración 100 ppm, mostrada en la Figura 25. La máxima cantidad de Doxorubicina adsorbida por gramo de muestra, en este ensayo es de 6,3074 mg/g.

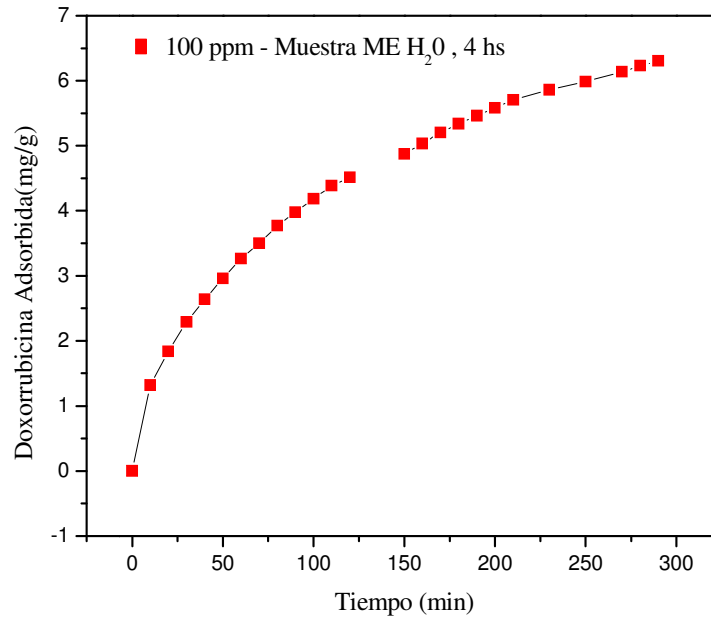


Figura 25. Cinética de adsorción de Doxorubicina en Microesferas con tratamientos térmicos a 660°C de 4 horas, lixiviadas en Agua destilada, partiendo de una solución inicial de Doxorubicina de 100 ppm.

Mediante la técnica de Microscopia electrónica de barrido, se obtuvieron fotografías de las microesferas cargadas con el agente anticancerígeno Doxorubicina.

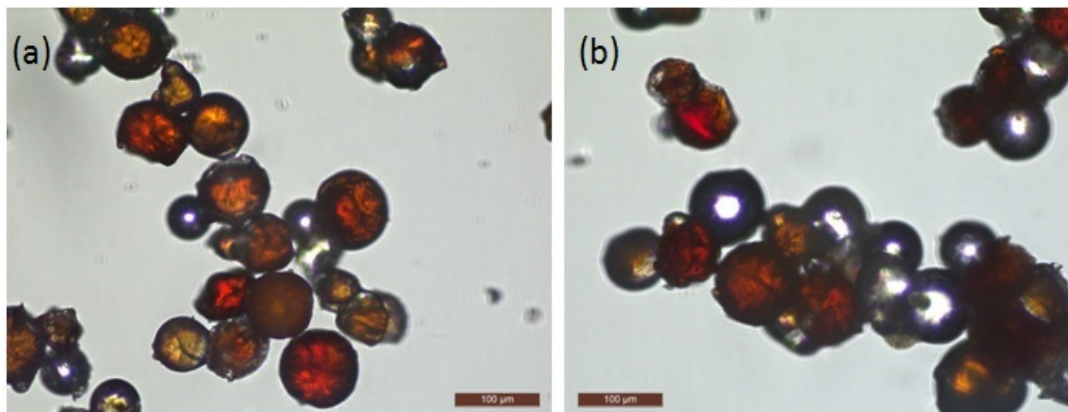


Figura 26. Fotografías tomadas usando Microscopio óptico utilizando luz transmitida, vistas a 1200X (a) Microesferas cargadas con Doxorubicina, tratamiento térmico de 4 horas, lixiviadas en agua. (b) Microesferas cargadas con Doxorubicina, tratamiento térmico de 8 horas, lixiviadas en agua.

En la Figura 26 se observan microesferas lixiviadas en agua destilada y cargadas con Doxorubicina con una magnificación de 1200X.

En la Figura 26 (a) las microesferas tratadas a 660°C durante 4 horas se observan cargadas con el fármaco en todo el volumen de la microesfera, corresponden a las

coloreadas en tonos naranjas y rojos en la imagen. Puede advertirse que las microesferas que se sinterizaron adsorbieron la droga y algunas que no formaron cuellos sinterizados no adsorbieron la Doxorubicina. En la Figura 26 (b) se observan microesferas tratadas a 660°C durante 8 horas, la carga de la droga es menor y menos homogénea que en la muestra de 4 horas, se advierte una mayor proporción de microesferas que no adsorbieron Doxorubicina respecto de la Figura 26 (a).

Estos efectos observados sugieren que al reducir el tiempo del tratamiento térmico a 4 horas, la separación de fases lograda fue más homogénea, favoreciendo a una adecuada lixiviación de la fase soluble desde todo el volumen de la microesfera, por lo tanto la droga fue adsorbida en forma uniforme sobre todo el volumen de la matriz vítrea porosa. En el caso de la muestra tratada durante 8 horas, la adsorción del quimioterapéutico no es uniforme en todo el volumen de la matriz porosa y la cantidad adsorbida es menor.

El hecho de que las microesferas sinterizadas, en ambas muestras, adsorbieran Doxorubicina, incluso cuando esferas individuales no lo hicieron, se puede deber a que las partículas sinterizadas alcanzaron temperaturas elevadas, modificando la cinética de la separación de fases y logrando una separación más homogénea. Esto hace pensar que para futuros trabajos puede experimentarse tratamientos térmicos a temperaturas mayores y de menor duración.

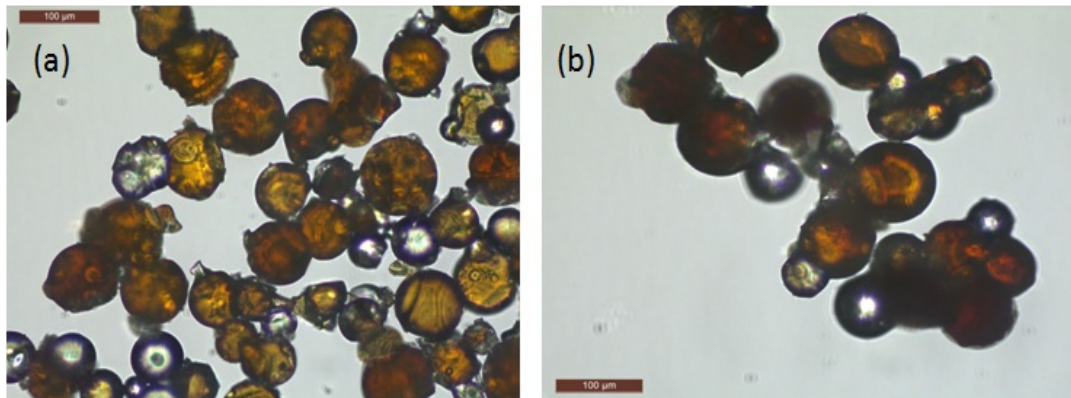


Figura 27. Fotografías tomadas usando Microscopio óptico utilizando luz transmitida, vistas a 1200X (a) Microesferas cargadas con Doxorubicina, tratamiento térmico de 4 horas, lixiviadas en HCl. (b) Microesferas cargadas con Doxorubicina, tratamiento térmico de 8 horas, lixiviadas en HCl.

En la Figura 27 (a) y (b) se presentan imágenes de Microesferas lixiviadas en HCl, cargadas con Doxorubicina, tratadas a 660°C durante 4 horas y 8 horas respectivamente.

Se observa que la adsorción es menor y menos uniforme sobre el volumen de las microesferas, que en las muestras lixiviadas con agua destilada. Incluso las microesferas sinterizadas adsorbieron la droga.



8. CONCLUSIONES

Estudios preliminares, mostraron la necesidad de evaluar el efecto de diversas variables involucradas en la síntesis de las microesferas porosas, sobre las cinéticas de adsorción de doxorubicina. Para esto, durante la presente pasantía se determinó que tanto el tratamiento térmico para la separación en fases como el medio de lixiviación, son factores cruciales en el desempeño del material final.

De lo anterior, se pudo determinar que al reducir el tratamiento térmico a 660°C, de 12 horas a 8, o 4 horas, permitió aumentar la cantidad de doxorubicina adsorbida por gramo de microesferas. Siendo que, para muestras tratadas a 660 °C durante 12 horas y lixiviadas en agua, la máxima adsorción registrada desde una solución de 45 mg/L fue de aproximadamente 3 mg de doxorubicina/ gramo de microesferas, de acuerdo con los datos tomados de la tesis de Edison Rivera. Para las microesferas tratadas a la misma temperatura durante 8 horas y en el mismo medio lixivante, la adsorción incrementó en un 13% (3,398 mg de doxorubicina/g de microesferas). Asimismo, las partículas tratadas durante 4 horas y lixiviadas en agua, adsorbieron un 20,3 % más, con respecto a las tratadas 12 horas, 3,608 mg/g. Para muestras tratadas a 660 °C durante 4 horas y lixiviadas en agua, la máxima adsorción registrada desde una solución de 100 mg/L fue de aproximadamente 6,307 mg de doxorubicina/ gramo de microesferas. Se observa que la cantidad máxima de Doxorubicina que es adsorbida por gramo de muestra, varía directamente con la concentración inicial de la solución.

Lixiviaciones en ácido clorhídrico 1N mostraron menores tasas de adsorción de doxorubicina que las determinadas con muestras lixiviadas en agua. En el primer caso, la muestra tratada térmicamente a 660 °C por 8 horas y lixiviada en HCl 1N, adsorbió 0,278 mgde Doxorubicina/ gramo de microesferas, mientras que, para la muestra tratada a 4 horas, la adsorción incrementó a 0,4 mg de fármaco por gramo de esferas. Tendencia similar que es similar a la discutida en el párrafo anterior, pero en un orden de magnitud menor. De lo cual, puede esperarse que tratamientos térmicos por debajo de las 4 horas sigan favoreciendo la cinética de separación de fases y por ende se mejore la adsorción de doxorubicina u otro fármaco similar.

Se determinó que la adsorción de las partículas lixiviadas en agua destilada es más eficiente que en el medio ácido, debido a que en los dos casos se generan superficies químicamente diferentes; la lixiviación en agua favorece las reacciones químicas del tipo $\text{Si-O-Si} + \text{H-OH}$ que dan lugar a la formación de grupos silanoles ($\equiv\text{Si-OH}$), con densidad de carga negativa, ideales para atrapar a las moléculas protonadas de la doxorubicina. Mientras que el ataque con HCl favorece la formación de grupos silano ($\equiv\text{Si-H}$), por lo cual es una superficie menos reactiva ante la doxorubicina.

La microscopía óptica permitió observar que las microesferas que iniciaron procesos de sinterización mediante la formaron de cuellos, adsorbieron doxorubicina total



o parcialmente en todo su volumen, lo que permite pensar que, en posteriores estudios, se podrían tratar las muestras a temperaturas mayores a 660°C, para lograr una separación de fases más homogénea, sometiendo a las muestras a tratamientos más intensos, durante menor tiempo.



9. REFERENCIAS

1. *Chemoembolization for Hepatocellular carcinoma*. **Bruix J, Sala M, Llovet JM**. 2004, Gastroenterology, Vol. 127 (5 Suppl 1), págs. 179-88.
2. *Transcatheter Arterial Chemoembolization: Current Technique and Future Promise*. **E. Liapi, C.C. Georgiades, K. Hong, and J. H. Geschwind**. 2007, Tech. Vasc. Interventional Rad., Vol. 10, págs. 2-11.
3. **Org, Bureau Population Reference**. Población Mundial. [En línea] 2012.
4. Ministerio de Salud - Presidencia de la Nación . [En línea] <http://www.msal.gov.ar/inc/index.php/acerca-del-cancer/estadisticas>.
5. *Hepatocellular Cancer: A guide for the internist*. **Parinkh S, Hyman D**. 3, s.l. : Am JMed, 2003, Vol. 120.
6. *Diagnostico y tratamiento del Carcinoma Hepatoceular* . **A. Forner, C. Ayuso, M. R. Real**. 7, Barcelona : Med Clin, 2009 , Vol. 132.
7. *Revista de la Asociación Argentina de Biología y Medicina Nuclear*. **Zubillaga, Dra. Marcela**.
8. **Saladin, k. S.** "The digestive system" de *Anatomy and Physiology: The unit of form and function*. s.l. : McGraw Hill companies, 2003.
9. Enciclopedia Digital Wikipedia. [En línea] <http://es.wikipedia.org/wiki/H%C3%ADgado>.
10. **Gilberto Gutiérrez Cirlos, Gilberto Gutierrez**. *Principios de anatomía fisiología e higiene: educación para la salud*. 1995.
11. cancer.org. *cancer.org*. [En línea]
12. *Terapias curativas en el cáncer hepático*. **Calvo, A. Forner González y M. Varela**. 1620, s.l. : JANO Medicina y Humanidades, 2006.
13. American Cancer Society. [En línea] 2014. <http://www.cancer.org/espanol/cancer/cancerdehigado/guiadetallada/cancer-de-higado-treating-embolization-therapy>.
14. *Biodegradable Polymeric Microspheres as Drug Carriers; A Review*. **Prashant Singh, Dev Prakash, B. Ramesh, T Tamizh Mammi**. 2, s.l. : Indian Journal of drug delivery., 2011, Vol. 3.
15. Bioprofarma. [En línea] <http://www.bioprofarma.com/sitio/prospectos/doxtie.html>.



16. MedLinePlus. [En línea]

<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/druginfo/meds/a682221-es.html>.

17. Wikipedia.com. [En línea] <http://es.wikipedia.org/wiki/Doxorrubicina>.

18. *Transcatheter arterial chemoembolization: Current technique and future promise.* **Liapi E., Georgiades C.C., Hong K., and Geschwind J.F.H.** 2007, Tech. Vasc. Interventional Rad., Vol. 10, págs. 2-11.

19. **M. I. Ferreiro Cadahía y L. Varela Lema.** *Quimioembolización Transarterial con Microesferas Cargadas con Doxorrubicina para el tratamiento del Carcinoma Hepatocelular no Resecable.* Dirección Xeral de Aseguramento e Planificación Sanitaria. 2008. págs. 1 -27.

20. *Experiencia de uso de partículas DC Bead® cargadas con doxorrubicina en quimioembolización hepática.* **M. Muros-Ortega, M.S. Díaz-Carrasco, N. Vila-Clérigues, F. Mendoza-Otero, A. de la Rubia y y A. Capel Alemán.** 4, 2011, Farm. Hosp. , Vol. 35, págs. 172-179.

21. *Quimioembolización del hepatocarcinoma: partículas cargadas frente a quimioembolización convencional.* **M.D. Ferrer Puchol, C. la Parra, E. Esteban, M. Vaño, M. Forment, A. Vera y O. Cosín.** 3, 2011, Radiología, Vol. 53, págs. 246-253.

22. *Transarterial chemoembolization hepatocellular carcinoma (TRACE): study protocol for a randomized controlled trial.* **Seinstra B.A., Defreyne L., Lambert B., GEH Lam M., Verkooijen H.M., van Erpecum K.J., van Hoek B., van Erkel A.R., Coenraad M.J., Al Younis I., van Vlierberghe H. and AAJ van den Bosch M.** 2012, Trials, Vol. 13, pág. 144.

23. **Bortot, Maria B.** *Desarrollo de microesferas Radioactivas Vítreas para Aplicaciones de Terapia Radiante Interna Selectiva a Tumores Malignos .* Instituto Balseiro. San Carlos de Cariloche : s.n., 2012. Tesis de Maestría.

24. Revista RT online. [En línea] 2013. <http://actualidad.rt.com/actualidad/view/97314-poblacion-mundial-crecimiento-onu>.

MICROESFERAS VÍTREAS COMO AGENTES PORTADORES DE FÁRMACOS PARA EL TRATAMIENTO DE CARCINOMAS HEPATOCELULARES



María Pía Otarola Verón⁽¹⁾✉

Edison Rivera Figueroa⁽²⁾

⁽¹⁾Estudiante Avanzada de Ingeniería Industrial – Universidad Nacional de San Juan

✉ mariapiatarola@hotmail.com.ar

⁽²⁾Departamento Materiales Nucleares, División de Aplicaciones Médicas e Industriales- CNEA

S. C. DE BARILOCHE – RÍO NEGRO – ARGENTINA



RESUMEN

En la actualidad, el carcinoma hepatocelular (CHC) es la segunda causa más común de muerte por cáncer en el mundo, se estima fue el responsable de casi 746.000 muertes en el año 2012(1). La principal opción de tratamiento de esta patología es la resección quirúrgica parcial, desgraciadamente un gran porcentaje de los pacientes diagnosticados no son elegibles para este procedimiento (2). Por ello, se ha profundizado en la investigación de terapias alternativas que permitan mejorar el pronóstico de pacientes que se encuentren en estadios intermedios o avanzados de esta enfermedad. La quimioembolización hepática con microesferas cargadas con agentes anti-cancerígenos (TACE-DEB) es una de las alternativas más prometedoras. Las microesferas porosas desarrolladas por la División de Aplicaciones Médicas e Industriales del Centro Atómico Bariloche (CNEA) están dirigidas al tratamiento de tumores hepáticos, por quimioembolización y su función es ser matriz portadora de fármacos.

En este trabajo se obtuvieron microesferas vítreas porosas a partir de partículas irregulares de un vidrio tipo borosilicato de sodio (Vycor®) de composición nominal: (porcentaje en peso). Asimismo, se caracterizaron las microesferas utilizando microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM) y se realizaron cinéticas de adsorción de Doxorubicina utilizando espectrofotometría UV/Vis

INTRODUCCIÓN

Quimioembolización arterial trans-catéter: TACE-DEB

La quimioembolización intravascular (TACE-DEB) se fundamenta en la administración de microesferas cargadas de agentes antineoplásicos (Doxorrubicina) directamente sobre el lecho tumoral hepático. En este procedimiento, se realiza una cateterización selectivamente de la rama derecha o izquierda de la arteria hepática para bloquear la vascularización tumoral, desde ahí, las partículas embolizadas liberan el fármaco, atacando de manera selectiva la zona afectada, aumentando así, la dosis efectiva del citotático en el tumor con una notoria disminución de efectos secundarios

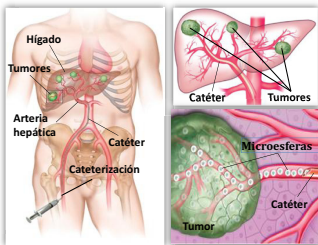


Figura 1. Esquema del proceso de la quimioembolización hepática



Figura 2. Distribución relativa de doxorubicina mediante la TACE-DEB para tratar el carcinoma hepatocelular.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



Objetivo Principal

Determinar la máxima adsorción de agentes anticancerígenos, doxorubicina, sobre la superficie de microesferas vítreas porosas que hayan sido obtenidas a través de:

DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS PARA LA SEPARACIÓN EN FASES

LIXIVIACIÓN EN DIVERSOS MEDIOS ACUOSOS ACIDULADOS

RESULTADOS

MICROSCOPIA ÓPTICA

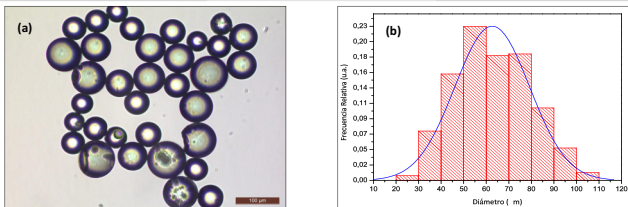


Figura 3. (a) Imagen obtenida a través de MO de las microesferas. (b) Distribución de tamaños.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

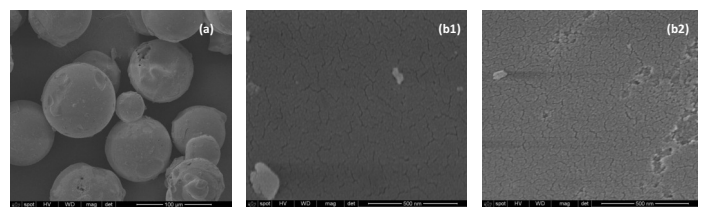


Figura 5. (a) Micrografía SEM de las esferas vítreas. (b1) Micrografía SEM de la superficie de una microesfera tratada a 660°C - 4 horas y Lixiviada en H₂O (b2) Micrografía SEM de la superficie de una microesfera tratada a 660°C - 4 horas y Lixiviada en HCl

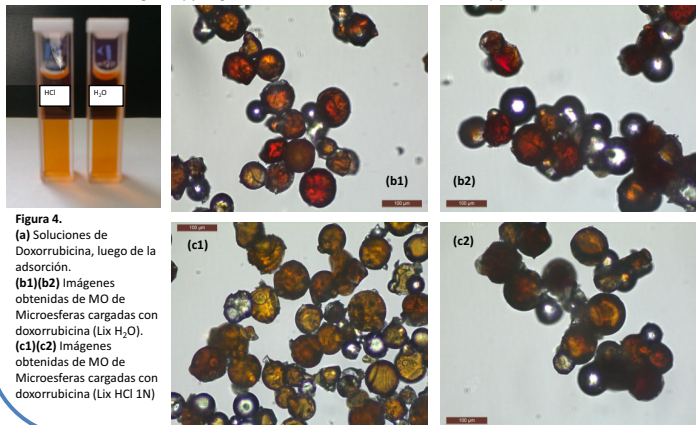


Figura 4. (a) Soluciones de Doxorubicina, luego de la adsorción. (b1)(b2) Imágenes obtenidas de MO de Microesferas cargadas con doxorubicina (Lix H₂O). (c1)(c2) Imágenes obtenidas de MO de Microesferas cargadas con doxorubicina (Lix HCl 1N)

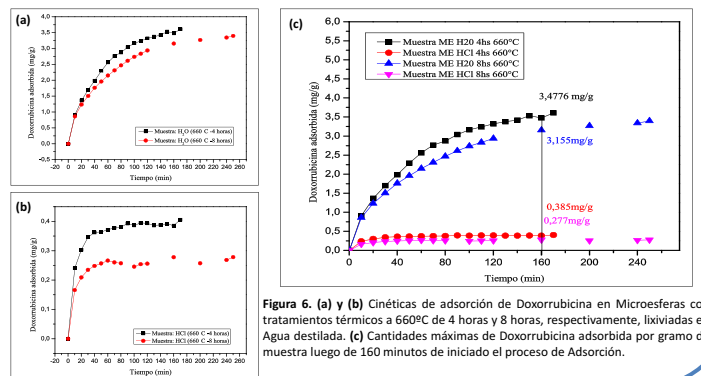


Figura 6. (a) y (b) Cinéticas de adsorción de Doxorubicina en Microesferas con tratamientos térmicos a 660°C de 4 horas y 8 horas, respectivamente, lixiviadas en Agua destilada. (c) Cantidades máximas de Doxorubicina adsorbida por gramo de muestra luego de 160 minutos de iniciado el proceso de Adsorción.

CONCLUSIONES

Se determinó que el reducir el tratamiento térmico a 660°C, de 12 horas a 8, o 4 horas, permite aumentar la cantidad de doxorubicina adsorbida por gramo de microesferas. Siendo que, para muestras tratadas a 660 °C durante 12 horas y lixiviadas en agua, la máxima adsorción registrada desde una solución de 45 mg/L fue de aproximadamente 3 mg de doxorubicina/ gramo de microesferas. Para las microesferas tratadas a la misma temperatura durante 8 horas y en el mismo medio lixivante, la adsorción incrementó en un 13% (3,398 mg de doxorubicina/g de microesferas). Asimismo, las partículas tratadas durante 4 horas y lixiviadas en agua, adsorbieron un 20,3 % más, con respecto a las tratadas 12 horas, 3,608 mg/g. Para muestras tratadas a 660 °C durante 4 horas y lixiviadas en agua, la máxima adsorción registrada desde una solución de 100 mg/L fue de aproximadamente 6,307 mg de doxorubicina/ gramo de microesferas. Se observa que la cantidad máxima de Doxorubicina que es adsorbida por gramo de muestra, varía directamente con la concentración inicial de la solución.

Lixiviaciones en ácido clorhídrico 1N mostraron menores tasas de adsorción de doxorubicina que las determinadas con muestras lixiviadas en agua. La adsorción de las partículas lixiviadas en agua destilada es más eficiente que en el medio ácido, debido a que en los dos casos se generan superficies químicamente diferentes.

La microscopía óptica permitió observar que las microesferas que iniciaron procesos de sinterización mediante la formaron de cuellos, adsorbieron doxorubicina total o parcialmente en todo su volumen, lo que permite pensar que, en posteriores estudios, se podrían tratar las muestras a temperaturas mayores a 660°C, para lograr una separación de fases más homogénea

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Chemoembolization for Hepatocellular carcinoma. Bruix J, Sala M, Llovet JM. 2004, Gastroenterology, Vol. 127 (5 Suppl 1), págs. 179-88.
- 2) Revista de la Asociación Argentina de Biología y Medicina Nuclear. Zubillaga, Dra. Marcela. 2014, Vol 5, nº 2

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a Mgter. Edison Rivera Figueroa, la generosidad de compartir su conocimiento, experiencia y por brindarme herramientas para ser una buena profesional, al Dpto de Mat. Nucleares y CNEA la posibilidad de acceder a esta pasantía de verano, a Facundo Castro, Pierre Arneodo y Javier Curiale por su hospitalidad y camaradería durante la estadía en el CAB, finalmente a mis seres queridos y a Dios que conocen cuanto he crecido con esta experiencia.



Estudio microestructural y calorimétrico de intermetálicos de Cu-Al obtenidos por molienda reactiva

Natasha Noemí Sanchez Pascal
Universidad Nacional del Comahue

División de Física de Metales

Directores

Dra. Florencia Giordana

Dr. Marcelo Esquivel

Dra. Eugenia Zelaya

Becas de Verano 2014

Instituto Balseiro-Centro Atómico de Bariloche

Resumen

Si bien existen numerosos métodos de síntesis y producción de materiales en sistemas de no equilibrio, la molienda reactiva (MR) es una de las más empleadas debido a su simplicidad y su conocida factibilidad para producir intermetálicos a bajo costo. Este método se hace particularmente interesante cuando los aleantes tienen una diferencia de temperatura de fusión grande ($T_f > 300\text{ }^\circ\text{C}$) como en el caso de Cu-Al. Esta técnica reviste singular importancia por la viabilidad de proporcionar un sistema de manufactura escalable a nivel industrial.

Este trabajo se divide en dos grandes objetivos. El primero de ellos se basa en comparar la estabilidad de fases de muestras aleadas mecánicamente con y sin recocido. Se procesaron por molienda reactiva tres proporciones diferentes de Cu y Al puros: Cu-16%at Al, Cu-24%at Al y Cu-30%at Al, en dos molinos: molino planetario y molino horizontal. A partir de los polvos obtenidos se realizó un tratamiento térmico de recocido y templado. Se caracterizó la estabilidad de las fases presentes mediante: difracción de rayos X (XRD), espectroscopia dispersiva en energía (EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). También se caracterizó la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y TEM. Se comparó la evolución estructural y microestructural de las muestras molidas antes y después del tratamiento térmico. El segundo objetivo se basó en variar las condiciones de molienda en un molino Fritsch Micro Mill Pulverisette 0 y analizar mediante SEM, EDS, XRD y TEM las etapas de molienda alcanzadas para cada condición.

Introducción

Molienda reactiva

Los materiales avanzados se definen como aquellos capaces de satisfacer nuevas necesidades tecnológicas o sociales, y además presentan propiedades distintivamente diferentes a las de los materiales tradicionales, convirtiéndolos en ideales para aplicaciones especiales. La estructura y constitución de materiales avanzados puede controlarse mejor al procesarlos bajo condiciones de no equilibrio. La técnica *de molienda reactiva (MR)* es una de las más usadas para la síntesis y producción de materiales en condiciones de equilibrio y no equilibrio [1]. Entre sus principales ventajas se encuentran el bajo costo y la simplicidad de producción. Esta técnica se usa especialmente para la síntesis de aleaciones cuyos componentes tienen gran diferencia en sus puntos de fusión, lo que permite evitar la pérdida de masa de aquel componente con menor punto de fusión debido a que la síntesis es realizada a temperaturas cercanas a la ambiente.

La técnica de MR comienza con el mezclado de los polvos en la proporción deseada y la posterior carga de los polvos en el interior de un molino. Esta mezcla es molida por una cantidad de tiempo determinada hasta que se alcanza un estado estacionario. Dependiendo de las condiciones del polvo y de la evolución de la molienda, el estado final se considera estacionario si la composición de cada partícula de polvo no varía en función del tiempo de molienda. Eventualmente, puede considerarse que la muestra final tiene la misma proporción de los elementos en un comienzo.

Los procesos de molienda ocurren por un ciclo repetitivo de fractura y soldadura en frío de las partículas del polvo, permitiendo la formación de materiales homogéneos [1]. La fractura genera nuevas superficies reactivas y disminuye el tamaño de las partículas, mientras que la soldadura en frío produce un aumento en el tamaño de las partículas y cambios composicionales. El proceso de molienda reactiva consta, en general, de cuatro etapas sucesivas [2]:

- ✓ Inicial: dominada por el proceso de fractura.
- ✓ Intermedia: controlada por la fractura y afectada por la soldadura en frío. En esta etapa se observan cambios composicionales.
- ✓ Final: dominada simultáneamente por la fractura y la soldadura en frío y se alcanza la composición final de equilibrio.
- ✓ De completitud: proceso se transforma en molienda mecánica, produciéndose el refinamiento de las partículas.

Hay diferentes cambios que pueden generarse a partir de MR:

- ✓ Cambios estructurales, como alteraciones en la composición y los parámetros de celda;

- ✓ Cambios microestructurales, como la variación en el tamaño de grano y/o deformación de los parámetros de celda. Si el cambio es muy grande, se pierde el orden intrínseco y se produce la amorfización.
- ✓ Cambios morfológicos, como la variación en el tamaño de partícula.
- ✓ Cambios en los límites de solubilidad en el diagrama de fases, por esto las fases de equilibrio de un diagrama de fases podrían no reconstruirse por este método. Cabe mencionar que los diagramas de fase se obtienen al templar o trabajar en equilibrio aleaciones desde temperaturas superiores a los 200°C, mientras que la MR opera a $T < 140^\circ\text{C}$. En consecuencia, puede esperarse que las fases encontradas por MR no concuerden con la fase de equilibrio a temperatura ambiente reportada en los diagramas.

Diagrama de fases

En la Fig. 1 se muestra el diagrama de fases de equilibrio del sistema Cu-Al entre 15%at Al y 35%at Al. La fase α es desordenada y presenta la misma estructura cristalina que el Cu. El parámetro de celda es ligeramente mayor al del Cu porque el Al, que es un átomo de mayor tamaño, reemplaza en forma sustitucional al Cu. Entonces, cuanto mayor es el contenido de Al, se espera que el parámetro de celda sea más grande. Para concentraciones más altas y por debajo de los 350°C se encuentra la fase α_2 que es tetragonal y compacta. Al acercarse al 30%at de Al, el diagrama de fase indica la coexistencia de las fases α_2 y γ_2 . γ_2 es una fase perteneciente al sistema cristalino cúbico que puede ocurrir en una estructura ordenada o desordenada. Su celda unitaria contiene en total 52 átomos y 2 vacancias, con un parámetro de celda tres veces mayor al de la fase α . La fase metaestable β puede ser retenida mediante un templado con composiciones entre 22%at Al y 27%at Al. Esta fase puede sufrir una transformación martensítica reversible inducida por temperatura o tensión, pudiendo transformarse a γ' o β_1' dependiendo de la composición. γ' puede describirse como una fase hexagonal o 2H con una secuencia de apilamiento del tipo AB, mientras que β_1' corresponde a una fase monoclinica con una secuencia de apilamiento del tipo ABCBCACAB, o también conocida como 18R [3].

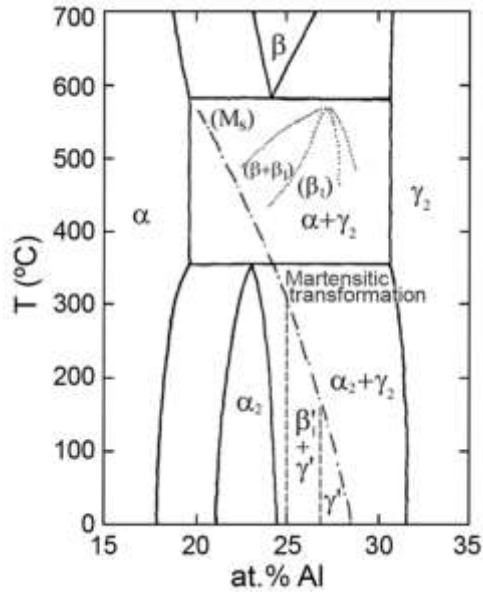


Figura 1: Diagrama de fases para aleaciones de Cu-Al (líneas continuas), temperaturas M_s y regiones de estabilidad de las diferentes fases martensíticas [3].

Transformación martensítica [4]

La transformación martensítica es un cambio de fase no difusivo, que consiste en alternar entre dos formas, manteniendo aproximadamente el volumen del material, al subir y bajar la temperatura o la tensión aplicada. Es una transformación de primer orden del estado sólido, donde se produce un movimiento neto de los átomos. Al no haber difusión, la martensita hereda la composición, el ordenamiento atómico y los defectos cristalinos de la austenita, que es la fase matriz.

La transformación espontánea es la forma de producir transformación martensítica por cambio de temperatura. Para seguir la evolución de esta transformación pueden emplearse técnicas como dilatometría, emisión acústica, calorimetría diferencial o técnicas de resistividad eléctrica. En la Fig. 2 se observa la evolución de la transformación a partir de la curva de resistividad eléctrica en función de la temperatura. Puede apreciarse, además, que existe una histéresis entre la transformación martensítica y la retransformación a la fase β . Como se observa en la figura mencionada, la transformación se inicia a una temperatura M_s , progresando a medida que se enfría y finalizando a una temperatura menor, M_f . La retransformación a la fase β se produce durante el calentamiento, iniciándose a la temperatura A_s y finalizando a una temperatura mayor, A_f .

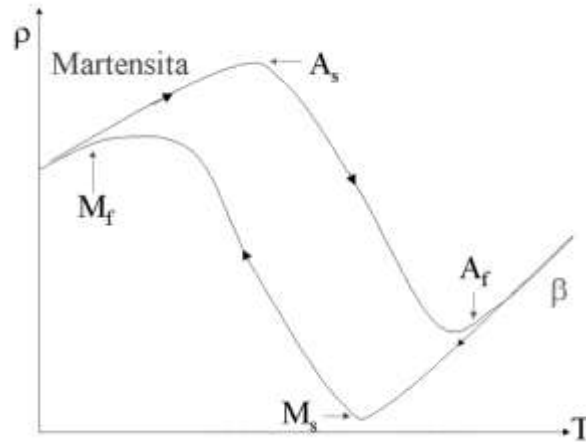


Figura 2. Esquema de curva de resistividad eléctrica en función de la temperatura durante una transformación martensítica espontánea. Se indican las temperaturas características de la transformación.

Motivación del trabajo

Como se mencionó anteriormente, la molienda reactiva (MR) es un método conocido por su facilidad para la producción de intermetálicos, a un bajo costo, especialmente cuando los aleantes tienen marcadas diferencias en las temperaturas individuales de fusión. El estudio de la evolución microestructural de las muestras, para diferentes condiciones de molienda, es de sumo interés ya que se puede obtener información sobre las condiciones operativas óptimas para un objetivo industrial específico.

En este trabajo se realizará un tratamiento térmico a muestras previamente obtenidas para proceder a su posterior caracterización, con el objetivo de estudiar en detalle la estabilidad de las fases presentes previamente y la posibilidad de generar fases nuevas. En trabajos anteriores [3, 5, 6] se llegaron a equilibrios con presencia de las fases β , γ' o β_1' como minoritarias. En el presente trabajo se analizará la posibilidad de retener alguna de estas fases mencionadas a través de un tratamiento térmico de recocido y temple. Se compararán los resultados conseguidos con los resultados obtenidos previamente para las muestras sin recocer. Finalmente, para esta parte del trabajo, se evaluará la posibilidad de inducir la transformación martensítica en la muestra que presente mayor volumen de fase martensítica.

Por otro lado, se pretende estudiar la evolución de una molienda nueva a realizarse en un molino de baja energía (Fritsch Micro-MILL Pulverisette 0). En el presente trabajo se explorará la posibilidad de formación del intermetálico de Cu Al en los polvos obtenidos mediante este nuevo molino, variando diferentes condiciones de molienda.

Método experimental

En el presente trabajo se procesó mediante molienda reactiva una composición Cu-30%atAl empleando Cu en polvo (Sigma-Aldrich con una pureza del 99.0%) y Al en polvo (Alfa-Aesar con una pureza del 99,5%). También se utilizó film de Al comercial.

En el proceso de molienda de baja energía (MB) se utilizó un molino horizontal (Uniball Mill II-Australian Instruments), con una relación masa bolas/masa muestra $R=22.33$. La molienda de media energía (MM) se efectuó en un molino Fritsch pulverisette 6, con una relación $R= 8.25$. Para estas dos moliendas, se realizó el muestreo y manejo bajo atmósfera de Ar con control de O_2 [3, 5, 6]. Se empleó, además, un nuevo molino de baja energía (MN) Fritsch Micro Mill Pulverisette 0 con una relación de masa bola/masa muestra $R=1011,6$ y $R=10116$. En este caso, la presencia de O_2 se controló utilizando alcohol etílico o aceite 15W40 durante la molienda.

En la tabla 1 se presentan las muestras obtenidas en cada caso.

Tabla 1. Tipo de molino y tiempo de molienda para cada muestra analizada.

Muestra	%at Al	Tratamiento
BCu16Al4	16	MB 100 h
BCu24Al4	24	MB 100 h
MCu30Al4	30	MM 50 h
BCu30Al4	30	MB 100 h
MNCu30Al6	30	MN 1 h $R=1011,6$
MNCu30Al14	30	MN 23 h $R=10116$
R3BCu16Al4	16	MB 100 h + recocido a 850°C por 48 h
R3BCu24Al4	24	MB 100 h + recocido a 850°C por 48 h
R3MCu30Al4	30	MM 50 h + recocido a 850°C por 48 h
R3BCu30Al4	30	MB 100 h + recocido a 850°C por 48 h

Se realizó el recocido de algunas muestras (R3BCu16Al4 a R3MCu30Al4) en un horno horizontal a 850°C durante 48 h y luego, fueron templadas en agua. Para controlar la presencia de O_2 , las muestras fueron previamente encapsuladas en atmósfera de Ar.

Una vez obtenidas, las muestras fueron caracterizadas por medio de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La caracterización mediante XRD se llevó a cabo con difractómetros Philips PW 1710/01 y PANalytical X'Pert, con monocromador de grafito, utilizando la línea $K\alpha$ del Cu. Por su parte, la medición de SEM se realizó en un equipo FEI 515, operado a 20 keV y las de TEM se realizaron en dos microscopios de transmisión operados a 200 keV: FEI CM200 y FEI TECNAI F20 G2.

Finalmente, se empleó calorimetría diferencial de barrido para caracterizar a la muestra R3BCu24Al. El calorímetro es un equipo TA Instruments modelo 2910. Las mediciones se

realizaron con rampas de calentamiento de 5°C/min entre temperatura ambiente y 550°C en atmósfera de Ar. Las muestras colocadas en capsulas de Al tenían masas cercanas a 20 mg. La reversibilidad del proceso se analizó considerando la repetición de la muestra y ciclos de calentamiento-enfriamiento a la misma velocidad. El enfriamiento del ciclo se realizó con un dispositivo ad-hoc que suministra nitrógeno líquido a velocidad controlada.

Resultados

PARTE 1: Análisis de los efectos del tratamiento térmico.

Difracción de Rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X permiten identificar la presencia de las fases principales. Esto se realiza analizando los picos que aparecen en el difractograma a través de la comparación con patrones de las fases que predice el diagrama de fases. Sin embargo, esta técnica no necesariamente detecta las fases minoritarias, factor que depende de la masa de la fase involucrada y del factor de estructura atómico de los átomos que conforman la misma. Por otra parte, además de establecer la estructura en cuestión, la XRD permite obtener parámetros microestructurales, como la deformación del parámetro de celda y el tamaño de cristalita [7].

En las Figs. 3 y 4 pueden observarse los difractogramas correspondientes a las muestras previa y posterior a realizar el recocido. Cabe mencionar que los difractogramas para las muestras con y sin recocido se realizaron en diferentes equipos, por eso el fondo es diferente para cada par de curvas. Se realizó el análisis de los difractogramas obtenidos para realizar su ulterior indexación. Los picos de los difractogramas de las muestras del molino de baja energía de composición Cu-16%atAl con y sin recocido pudieron indexarse considerando sólo la fase α (Fig. 3 (a)) [8]. Al realizar el tratamiento térmico, los picos observados son más angostos, lo cual indica un crecimiento del tamaño de cristalita y en general, un relajamiento de la estructura que conduce a la disminución de la deformación del parámetro de celda. En la tabla 3, pueden observarse los resultados obtenidos de la deformación del parámetro de celda calculado y tamaño de cristalita. Para el caso particular de la muestra de Cu-16%atAl, la disminución en la deformación del parámetro de celda se puede relacionar con el relajamiento de la estructura.

Por otro lado, se analizaron los difractogramas correspondientes a las muestras del molino baja energía de composición inicial Cu-24%atAl, que pudieron ser indexados consistentemente con las fases α y γ_2 para la muestra sin recocer, [6] y γ_2 y γ_1' para la muestra una vez recocida y templada. (Fig. 3 (b)). La formación de γ_1' puede originarse durante el temple, a partir de la fase β . Los picos anchos de esta fase indican que los dominios cristalinos son pequeños, por lo que se considera estaría retenida en la fase γ_2 cuyos dominios cristalinos son grandes.

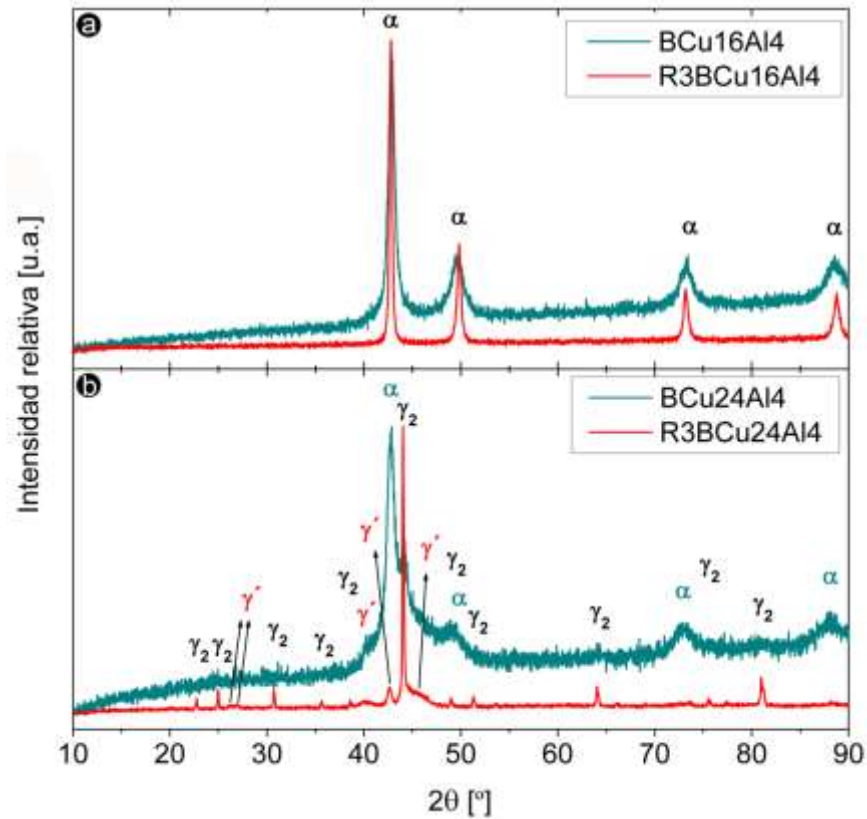


Figura 3. Difractogramas de las muestras procesadas por 100 horas por MB y de las mismas muestras luego de recocidas a 850°C por 48 horas y templadas; para las composiciones: (a) Cu-16%atAl y (b) Cu-24%atAl.

Los picos de los difractogramas de las muestras del molino de media energía de composición Cu-30%atAl sin recocido pudieron indexarse considerando las fases α y γ_2 [8], mientras que las fases α_2 y β_1' fueron las identificadas para la muestra una vez recocida y templada (Fig. 4 (a)). En las muestras del molino de baja energía de composición Cu-30%atAl, los picos se mostraron consistentes con la presencia de una sola fase: γ_2 , para la muestra sin recocer, mientras que se identificaron las fases α_2 y β_1' para la muestra recocida y templada (Fig. 4 (b)). En las dos muestras tratadas térmicamente de composición Cu-30%atAl, β_1' presenta picos anchos correspondientes a dominios cristalinos pequeños.

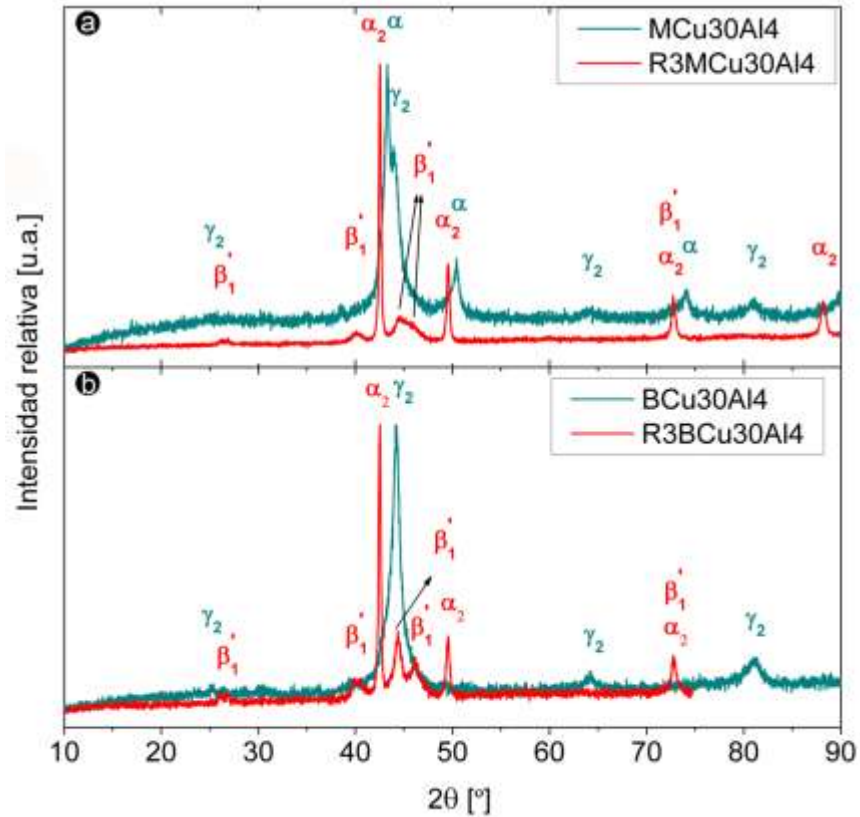


Figura 4. Difractogramas de las muestras con composición Cu-30%atAl sometidas a: (a) molienda de baja energía y (b) molienda de media energía y sus posterior recocido.

Tabla 2. Fases identificadas en cada una de las muestras a partir de XRD.

Muestra	XRD
BCu16Al4	α
BCu24Al4	$\alpha + \gamma_2$
MCu30Al4	$\alpha + \gamma_2$
BCu30Al4	γ_2
MNCu30Al14	Cu+Al
R3BCu16Al4	α
R3BCu24Al4	$\gamma_2 + \gamma'$
R3MCu30Al4	$\alpha_2 + \beta_1'$
R3BCu30Al4	$\alpha_2 + \beta_1'$

Tabla 3. s=deformación del parámetro de red, D=tamaño de cristalita.

MUESTRA	Fase	2 θ [°C]	h k l	Strain%	D cristalita (Å)
BCu16Al4	α	43	1 1 1	2,72	<100
	α	50,08	2 0 0	0,24	300
R3BCu16Al4	α	43	1 1 1	1,09	<100
	α	50,08	2 0 0	0,23	235
BCu24Al4	α	73,53	2 2 0	0,62	<100
R3BCu24Al4	γ_2	22,83	2 1 0	2,81	<100
	γ_2	25,04	2 1 1	0,98	<100
MCu30Al4	α	50,08	2 0 0	0,52	<100
	α	73,53	2 2 0	0,98	<100
	γ_2	81,15	6 3 3	2,16	<100
R3MCu30Al4	β_1'	40,1	0 0 6	1,32	<100
BCu30Al4	γ_2	64,16	6 0 0	2,91	<100
	γ_2	81,15	6 3 3	0,36	<100
R3BCu30Al4	β_1'	40,1	0 0 6	0,341	<100

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías permiten observar la morfología y el tamaño medio de las partículas. A partir de la morfología pueden identificarse los mecanismos asociados a cada etapa de la molienda. En efecto, los bordes o líneas abruptas se asocian a la fractura y los bordes redondeados y curvas superficiales se asocian a la soldadura en frío. En la Fig. 5 se comparan las partículas molidas para diferentes composiciones y tipo de molienda, con aquellas obtenidas luego de someter dichas muestras al recocido y posterior temple.

Las Figs.5 (a) y (e) muestran las micrografías obtenidas para las muestras 16%at. de Al sin y con recocido, respectivamente. En ambas imágenes, se pueden observar pliegues de soldadura en las superficies de las partículas, y comparándolas se aprecia una disminución notable del tamaño medio de las partículas una vez tratada térmicamente la muestra. Una situación muy similar se presenta en las muestras de 24%at. de Al, las Figs. 5 (b) y (f). Puede inferirse, entonces, que para las muestras del molino de baja energía de composiciones de Cu-16%atAl y Cu-24%atAl, las soldaduras eran débiles, o simplemente las partículas estaban superpuestas, y con el tratamiento térmico pudo tener lugar la relajación de tensiones por parte del material.

Por su parte, en las Fig. 5 (c), (d), (g) y (h) se muestran las micrografías obtenidas para las muestras de MB y MM de 30%at. de Al antes y después de ser sometidas a tratamiento térmico. Para esta composición, a diferencia de las composiciones anteriores, el recocido a 850°C seguido por el temple produjo un aumento en el tamaño medio de las partículas. Cabe destacar que el tamaño medio de partícula de las muestras MCu30Al4 y BCu30Al4 es menor que los de las partículas correspondientes a las muestras de composiciones 16%at. Al y 24%at. Al. Este hecho deja en evidencia que el crecimiento o

caída en el tamaño medio de partícula durante el tratamiento térmico es dependiente del tamaño inicial de partícula de los polvos. Por otra parte, en todos los casos, se observa que las muestras con recocido presentan bordes más redondeados que aquellas sin tratamiento térmico.

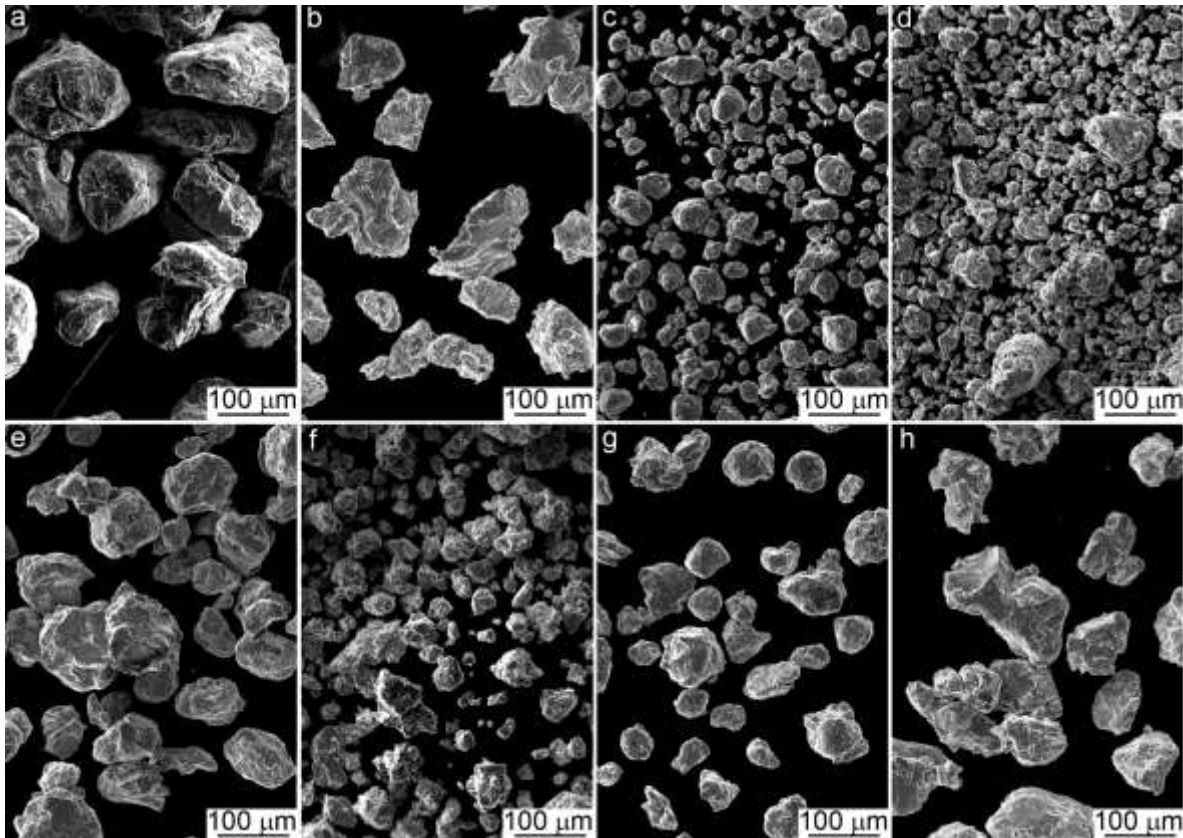


Figura 5. Micrografías de las muestras antes y después de ser sometidas a tratamiento térmico.
(a) BCu16Al4. (b) BCu24Al4. (c) MCu30Al4. (d) BCu30Al4.
(e) R3BCu16Al4. (f) R3BCu24Al4. (g) R3MCu30Al4. (h) R3BCu30Al4

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta técnica permite detectar la presencia de fases minoritarias existentes en dominios cristalinos más pequeños que los que detecta la XRD, como así también medir el tamaño de los granos, empleando campo oscuro. Por su parte, el análisis de difracción de área selecta (SAD) es el que permite analizar la existencia de fases. Para ello, luego obtener el patrón de anillos de difracción, éstos son indexados con los patrones de las diferentes fases. Existe, además, la posibilidad de obtener espectros de energía dispersiva (EDS),

que es un estudio de composición diferencial que puede realizarse en zonas de un tamaño menor a 10 nm.

La muestra estudiada por TEM fue la R3BCu24Al4, es decir aquella de composición Cu-24%atAl obtenida por molienda de baja energía y molida durante 100 h con un posterior recocido a 850°C por 48 h y finalmente templada.

En la Fig. 6 se observa el campo claro y campo oscuro típicos. Como ya se mencionó, el campo oscuro permite obtener el tamaño de grano en forma directa. Las cristalitas están en un rango de 2 - 40 nm, lo cual coincide dentro del error experimental con los valores calculados en XRD (Tabla 2). El campo claro, por su parte, da una idea de la morfología y el agrupamiento de las partículas.

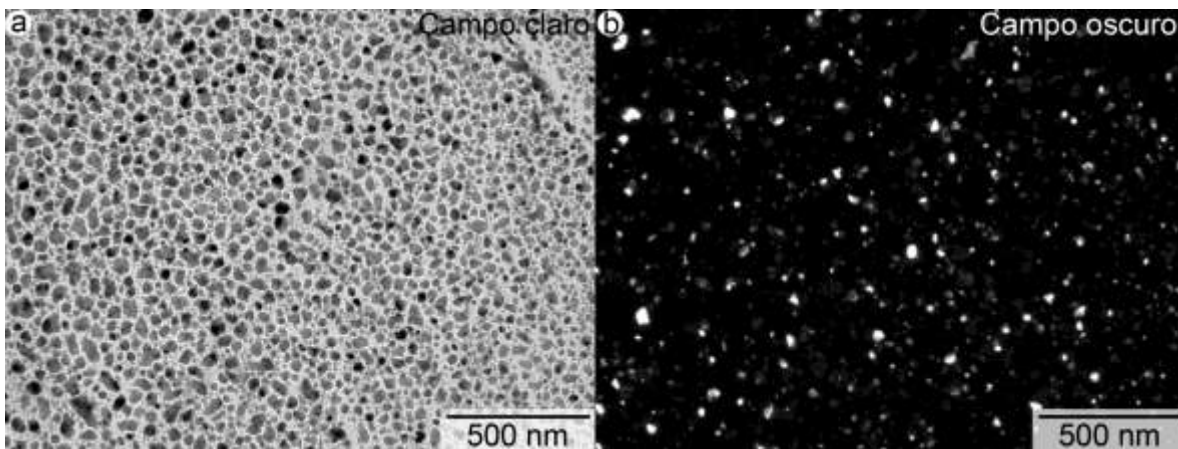


Figura 6. (a) Campo claro de partículas de la muestra R3BCu24Al4. (b) Campo oscuro de la misma zona.

En la Fig. 7 se observan los patrones de difracción obtenidos para diferentes partículas de la muestra mencionada. Los patrones de difracción obtenidos fueron consistentes con la presencia de α , γ_2 y γ' . Este resultado concuerda con lo obtenido mediante XRD (Tabla 2) en cuanto a la detección de las fases γ_2 y γ' . Sin embargo, mediante la técnica de TEM se logró detectar una fase adicional (α). De esta forma se evidencia la capacidad de esta técnica para determinar la presencia de fases minoritarias.

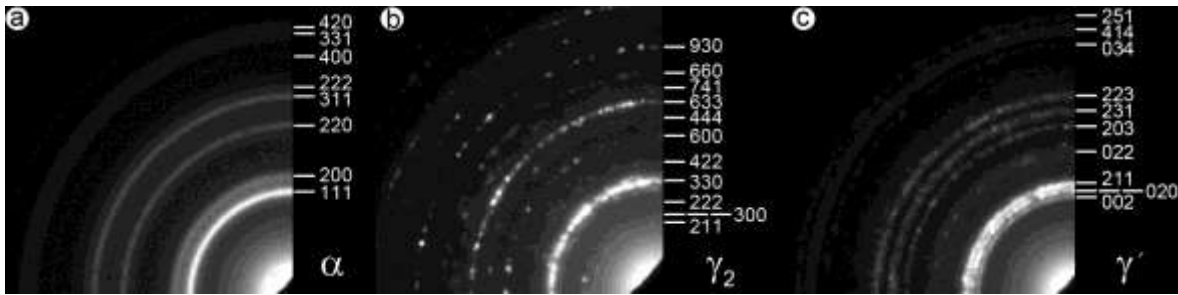


Figura 7. Cuadrante superior izquierdo de los patrones de difracción de anillos obtenidos de las partículas iluminadas en la imagen de campo oscuro de la Fig. 6. Los anillos pudieron ser indexados consistentemente como α , γ_2 y γ' .

En la Fig. 8 se presentan dos imágenes obtenidas en TEM para la muestra mencionada anteriormente mediante la técnica de alta resolución. En la Fig. 8 (a) se aprecia el contraste generado por las columnas atómicas, el cual presenta una estructura con apilamiento atómico del tipo ABAB. Confirmando una vez más la presencia de la fase γ' . Mientras que en la Fig. 8 (b) se puede observar el contraste típico generado por una estructura perteneciente al sistema cristalino cúbico.

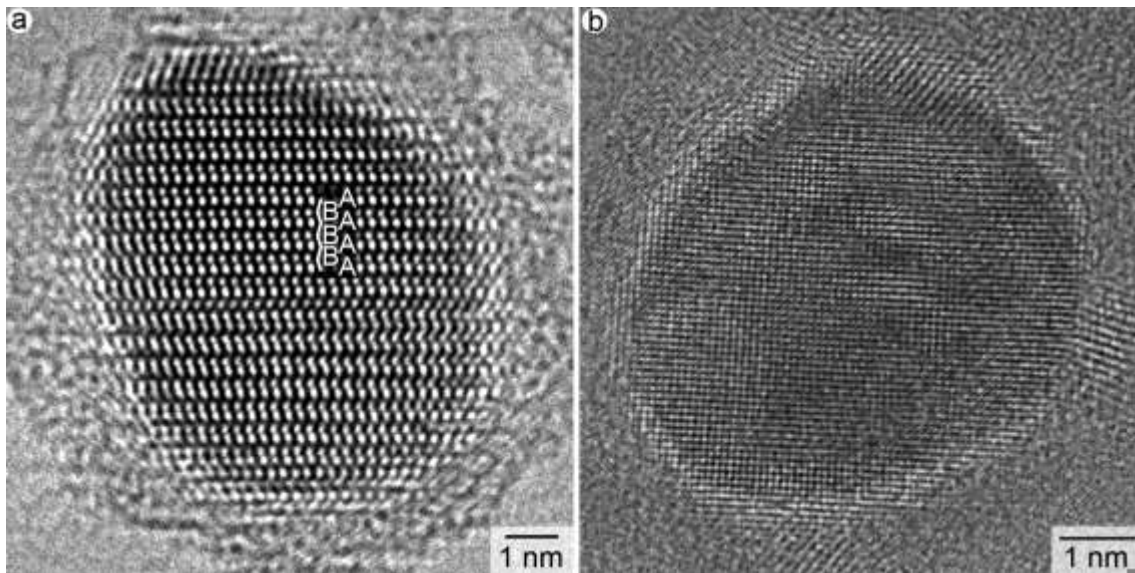


Figura 8. Imagen de alta resolución de TEM de partículas de la muestra R3BCu24Al4.
 (a) apilamiento atómico del tipo ABAB. (b) apilamiento cúbico.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Como se mencionó anteriormente, en un primer momento se realizaron mediciones de DSC a la muestra R3BCu24Al4, que consistieron en rampas de calentamiento de 5°C/min entre temperatura ambiente y 550°C en atmósfera de Ar. La Fig. 9 (a) muestra tres curvas correspondientes a las corridas 1, 2 y 3 realizadas en el equipo. En la curva 1 se observa un primer evento térmico exotérmico con $T_{\text{onset}}=179^\circ\text{C}$ y $T_{\text{offset}}=408^\circ\text{C}$. Este evento no se observa en las mediciones 2 y 3, y puede deberse a que se produce una relajación de tensiones de la muestra en el primer calentamiento. Este proceso no pudo ser asociado directamente a la transformación martensítica debido a la extensión en temperatura del evento. En la parte inferior de la figura se presentan dos líneas de base: la primera (L. Base 1) corresponde a la curva obtenida con dos cápsulas de referencia, es decir, sin muestra, y la segunda (L. Base 2) corresponde al calorímetro vacío. De esta manera puede descartarse que el pico que aparece a 450°C aproximadamente en de las curvas 1, 2 y 3 sea un evento térmico, asociado a la muestra. Por otro lado, se observa un evento térmico endotérmico que comienza a $T_{\text{onset}}=510^\circ\text{C}$ y finaliza a $T_{\text{offset}}=527^\circ\text{C}$. Éste podría asociarse a la formación de γ_2 a partir de γ' . Este pico se va haciendo cada vez más pequeño al repetir las mediciones, lo cual podría asociarse a la degradación de una fase: γ' en este caso.

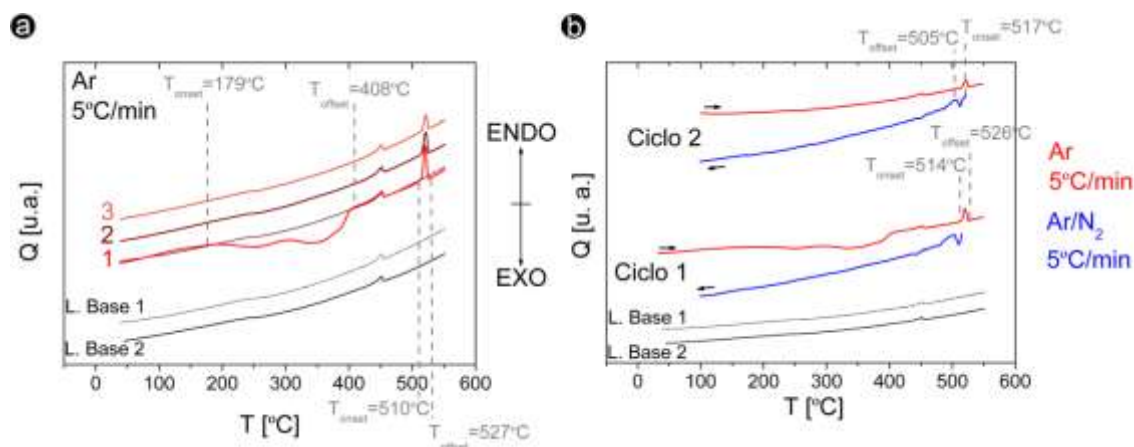


Figura 9. Curvas obtenidas al realizarle DSC a la muestra R3BCu24Al4.

La reversibilidad del proceso se analizó considerando la repetición de las mediciones con una muestra nueva y ciclos de calentamiento-enfriamiento a la misma velocidad. El enfriamiento del ciclo se realizó con un dispositivo ad-hoc que suministra nitrógeno líquido a velocidad controlada.

En este caso se trabajó nuevamente con una muestra de R3BCu24Al4 y se obtuvieron dos ciclos de calentamiento-enfriamiento, como puede verse en la Fig. 9 (b). Las curvas de calentamiento presentaron un comportamiento análogo al de las curvas obtenidas en

la Fig. 9 (a)., con $T_{\text{onset}}=514^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{offset}}=526^{\circ}\text{C}$, lo cual permite aseverar que el equipo es preciso. En las curvas de enfriamiento, se observó la presencia de un evento térmico endotérmico con $T_{\text{onset}}=517^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{offset}}=505^{\circ}\text{C}$. Este evento se relaciona a la reversibilidad que tiene el proceso al ocurrir la retransformación de la fase γ_2 a la fase γ' [9, 10].

PARTE 2:

Análisis de la muestra obtenida por el molino Fritsch Micro-MILL Pulverisette 0: MNCu30Al6

En la siguiente imagen se observan la cámara de molienda con una muestra formada por Cu en polvo y film de Al. El aceite presente fue empleado para controlar la presencia de O_2 durante la molienda. (Fig. 10 (a)). En la cámara de molienda se ve como la bola había impactado en el Al dejándolo marcado.

Para eliminar el aceite, se lixivió la muestra con alcohol y, luego, con tolueno utilizando un agitador ultrasónico. Esto hizo que se disolviera la marca que había dejado la bola, lo cual se evidencia en la micrografía de SEM de la Fig. 10 (b). En dicha figura se observa, además, el film de Al en el cual están depositadas las partículas de Cu. Sin embargo, no se logró detectar la presencia de Cu en el film. Se considera que no se llegó a alear el Cu y el Al porque el tiempo y las condiciones de molienda no fueron adecuados para destruir al film de Al. En consecuencia se decidió realizar una nueva molienda partiendo de Cu y Al en polvo. Los resultados de esta molienda, MNCu30Al14, se muestran en el siguiente apartado.

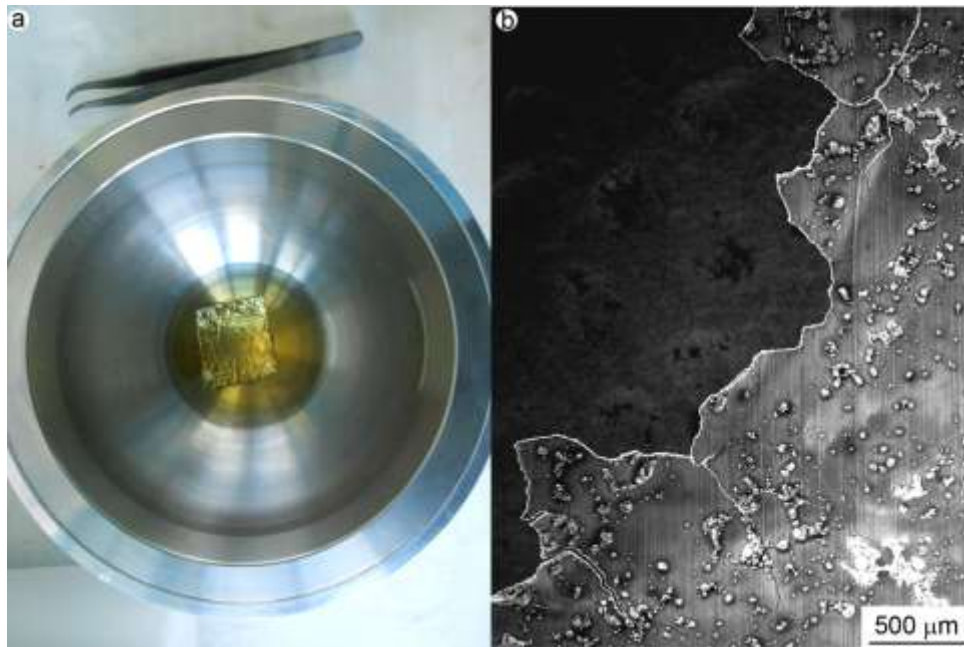


Figura 10. (a) Cámara de molienda, con la muestra MNCu30Al6 sumergida en lubricante. (b) Micrografía SEM de la misma muestra.

Análisis de la muestra obtenida por el molino Fritsch Micro-MILL Pulverisette 0: MNCu30Al14

En la Fig. 11 se presenta el diagrama de difracción de rayos X correspondiente a la muestra MNCu30Al14. En el mismo puede advertirse que Cu y Al se encuentran disgregados. Es decir, aún después de 23 horas de molienda todavía no se detecta la presencia del intermetálico Cu-Al. Sin embargo en la zona de 2θ equivalente a $30-40^\circ$ se observa la generación de una nueva fase nanoestructurada no asignada al par Cu-Al.

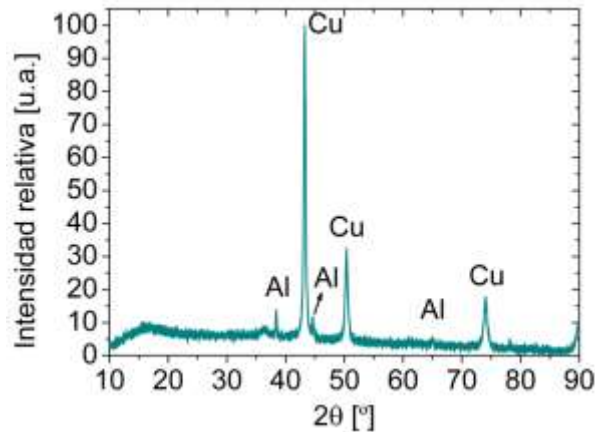


Figura 11. Difractogramas de la muestra MNCu30Al14.

En la Fig. 12 se presentan una micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) (Fig. 12 (a)) y dos espectros de energía dispersiva (EDS): uno general y uno puntual Fig. 12 (b)). Se observa que la morfología de las partículas es diferente a aquellas obtenidas por los otros molinos. Las superficies presentan trazos de soldadura con evidentes resabios de fractura en los bordes. En este caso, lo que se evidencia sobre la morfología es la sistematicidad del impacto de la bola sobre la muestra. Dicho impacto, genera quiebres localizados mayoritariamente en los bordes de la partícula.

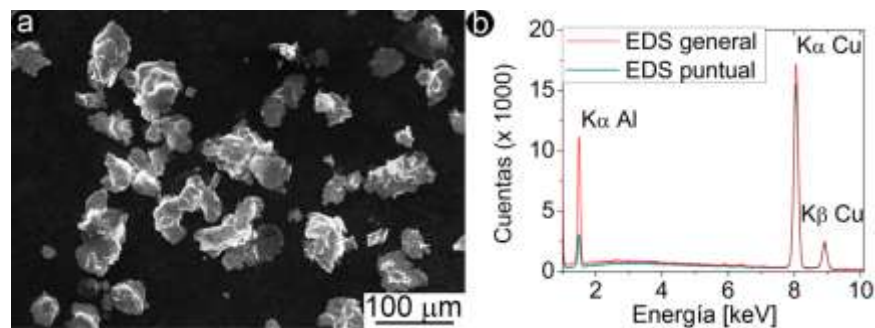


Figura 12. (a) Micrografía SEM de la muestra MNCu30Al14. (b) Espectros de EDS obtenidos para dicha muestra.

El primer espectro de EDS evidencia la presencia de Cu y Al en las partículas de la Fig. 12 (a). Resultado que coincide con lo obtenido por rayos X. Sin embargo, al poder realizar un estudio de EDS puntual sobre una sola partícula, se logró detectar la co-existencia de Cu y Al en una misma partícula.

Finalmente, se utilizó el TEM para el estudio detallado de las partículas. La Fig. 13 (a) muestra una imagen de campo claro de una de las partículas correspondiente a la muestra $MNCu_{30}Al_{14}$, sobre la cual se hizo difracción y se realizaron estudios de EDS. El patrón de difracción de anillos de la partícula se presenta en la Fig. 13 (b), donde se puede ver que la misma es consistente con la presencia de Cu y Al disgregados. Se reafirma, entonces, el resultado obtenido mediante SEM de la presencia de Cu y Al en una misma partícula. En las Figs. 13 (c), (d) y (e) pueden verse los espectros de EDS, obtenidos para toda la partícula y dos puntuales realizados en las regiones indicadas en la Fig. 13 (a). Ante lo descrito, se predecía la presencia de Cu y Al. Sin embargo, esta técnica permite advertir que la partícula no es homogénea. Por su parte, en la región 1, Fig. 13 (d), la relación relativa de Cu y Al es notablemente superior a la mostrada por toda la partícula, (Fig. 13 (c)). Por otra parte, en la región 2, la técnica de EDS no permitió la detección de Al. (Fig. 13 (e))

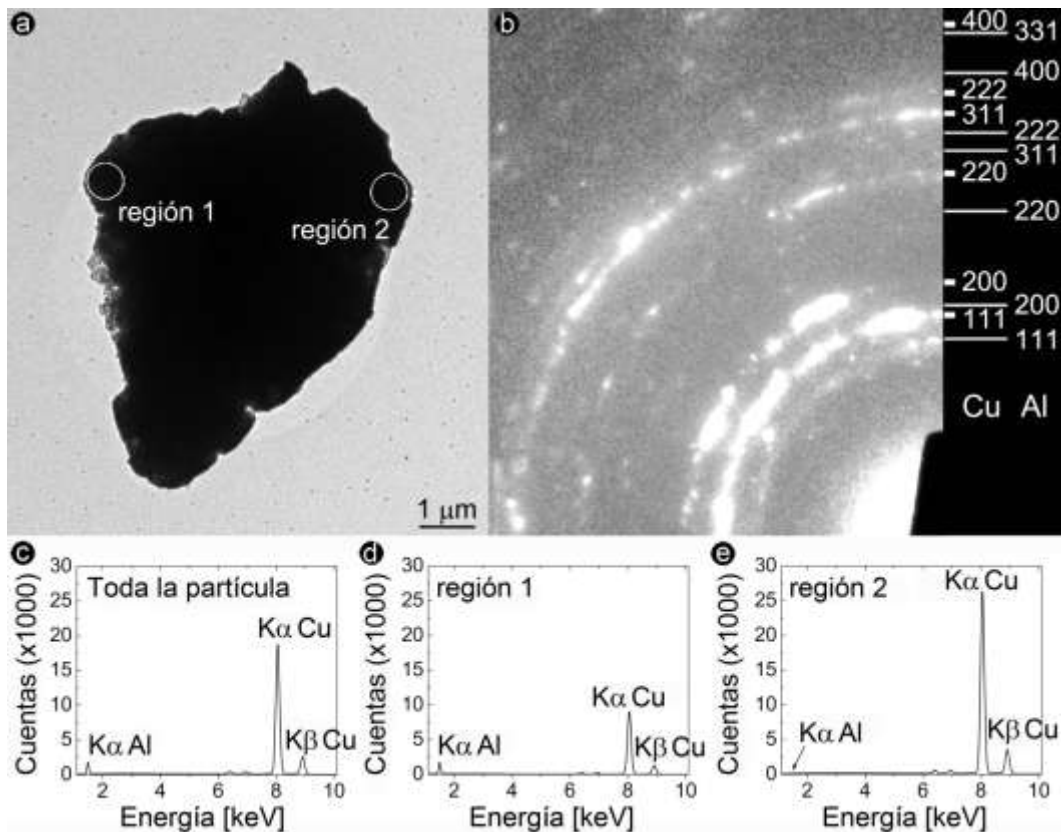


Figura 13. (a) Imagen de campo claro de una partícula de la muestra $MNCu_{30}Al_{14}$. (b) Cuadrante superior izquierdo de los patrones de difracción de anillos obtenidos de dicha partícula. (c) Espectro EDS de toda la partícula. (d) Espectro EDS de la región 1. (e) Espectro EDS de la región 2.

Conclusiones

Parte 1

Se analizaron muestras molidas previamente con molinos de baja y media energía. Estas muestras presentan las composiciones nominales: Cu-16%at Al, Cu-24%at Al y Cu-30%at Al y se les realizó un recocido a 850°C durante 48 horas, seguido por templado. Los polvos obtenidos luego del tratamiento térmico fueron caracterizados haciendo uso de diferentes técnicas: XRD, SEM, TEM, EDS y DSC.

A partir de SEM y XRD se observó la disminución del tamaño medio de grano para algunas de las muestras tratadas térmicamente, comparadas con las que sólo fueron molidas. Este cambio se evidenció en las muestras de composición 16 %at. Al y 24%at. Al. Por el contrario, las muestras de composición 30%at. Al presentaron un aumento en su tamaño al ser tratadas. Esto se vio claramente con las micrografías SEM. Asimismo, se lograron identificar diferencias morfológicas entre las partículas obtenidas por molienda y por molienda con recocido.

Utilizando las técnicas de XRD y TEM se logró identificar la presencia de nuevas fases en las muestras que fueron tratadas térmicamente. Las fases encontradas fueron 2H y 18R, que corresponden a la transformación martensítica de la fase β . Empleando la técnica de alta resolución de TEM se pudo observar el apilamiento característico de dos estructuras cristalinas de la muestra de composición 24%at Al, en particular, se observó la fase 2H con el correspondiente apilamiento del tipo AB. Además, no se observó la transformación martensítica para la muestra de composición 24%at. Al a través del estudio de DSC en el que se identificaron los eventos térmicos presentes, como la formación de γ_2 a partir de γ' y la reversibilidad parcial de este cambio de fase.

Parte 2

Se analizaron dos muestras obtenidas por el nuevo molino *Fritsch Micro-MILL Pulverisette 0*. La primera de ellas constó de un film de Al y polvo de Cu, en un medio de aceite lubricante. Mientras que en la segunda se utilizó polvo tanto de Cu como de Al y se molió en un medio de alcohol etílico. En el primer caso, el film de Al quedó casi intacto. Si bien en ninguna de las muestras hubo detección de la formación de un intermetálico para estos tiempos de molienda, en la segunda, se identificó la coexistencia de Cu y Al en una misma partícula. Esto evidencia que recién luego de 23 horas de molienda se logra superar la etapa inicial y comenzar con la etapa intermedia, donde comienza a dominar los procesos de soldadura en frío.

Se pretende continuar con este trabajo y realizar nuevas moliendas en las mismas condiciones que la última, es decir, polvos de Cu y Al en alcohol etílico. Las mismas se van a realizar con mayores tiempos de molienda a modo de alcanzar la formación alguna de las fases de equilibrio de este sistema.

Agradecimientos

Al Instituto Balseiro y a los organizadores de la Beca de Verano 2014 por la posibilidad de haber llevado a cabo esta experiencia.

A ANPCyT (PICT-2011-0643 y PICT-2011-0092) a CNEA y a CONICET por la financiación del trabajo, y a Paula Troyón y Adriano Geraci por la asistencia en el uso de los microscopios.

Referencias

- [1] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater Sci.* 46 (2001) 1–184.
- [2] S.A. Obregón, J.J. Andrade Gamboa, M.R. Esquivel, Synthesis of Al-containing MmNi₅ by mechanical alloying: milling stages, structure parameters and thermal annealing, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (19) (2012) 14972–14977.
- [3] M. F. Giordana, M. R. Esquivel, E. Zelaya, A detailed study of phase evolution in Cu-16at. %Al and Cu-30at. %Al alloys under different types of mechanical alloying processes. *Advanced Powder Technology* (2014) en prensa.
- [4] Eugenia Zelaya, Estabilización de la martensita en Cu-Zn-Al-Ni. Trabajo especial, carrera de Licenciatura en Física, Instituto Balseiro (2000).
- [5] N. Muñoz Vasquez, M. R. Esquivel, E. Zelaya, Del estadio intermedio a la formación: etapas de molienda reactiva en el intermetálico Cu-24%atAl. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014.
- [6] M. Garro González, M. F. Giordana, M. R. Esquivel, E. Zelaya, Caracterización a través de la microscopía electrónica del sistema metálico nanoestructurado Cu-24%atAl, obtenido por molienda reactiva. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014.
- [7] Langford J.L., Delhez R., De Keijser T.H.H., Mittemeijer E.J. 1988. Profile analysis for microcrystalline properties by the Fourier and other methods. *Australian Journal of Physics* 41, 173-187.
- [8] M. F. Giordana, M. R. Esquivel, E. Zelaya, Estudio de la formación de Cu-Al mediante molienda reactiva, 13° Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales, SAM – CONAMET, 2013.
- [9] R.A.G. Silva, E.S. Machado, A.T. Adorno, A.G. Magdalena, T.M. Carvalho, *J Therm Anal Calorim* (2012) 109:927–931
- [10] M. Bouabdallah, G. Baguenane-Benalia, A. Saadi, H. Cheniti, J. Gachon, E. Patoor, *J Therm Anal Calorim* (2013) 112:279–283

OBJETIVOS

La molinda mecánica reactiva (MR) es una de las más usadas para la síntesis y producción de materiales en condiciones de no equilibrio. Entre sus ventajas se encuentran su simplicidad, bajo costo y que es capaz de producir intermetálicos a temperaturas cercanas a la ambiente. Un primer objetivo de este trabajo es la caracterización de muestras luego de realizarles tratamiento térmico para estudiar en detalle la estabilidad de las fases presentes previamente y la posibilidad de generar fases nuevas. Por otro lado, se pretende estudiar la evolución de una molinda nueva a realizarse en un molino de baja energía para evaluar la posibilidad de formación del intermetálico de Cu Al en los polvos obtenidos mediante este nuevo molino.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Molinda Reactiva

- Nuevo molino de baja energía (MN) Fritsch Micro Mill Pulverisette 0,
- Atmósfera de: aceite lubricante 15W40; alcohol etílico



Fotos del nuevo molino de baja energía: (a) cámara de molinda en el molino. (b) vista superior de la cámara de molinda, en la que se observa la bola.

Material

84% at Cu – 16% at Al
76% at Cu – 24% at Al
70% at Cu – 30% at Al
Cu en polvo. Sigma-Aldrich. Pureza: 99.999%, 5 µm
Al en polvo. Alfa-Aesar. Pureza: 99.5% y film comercial de Al

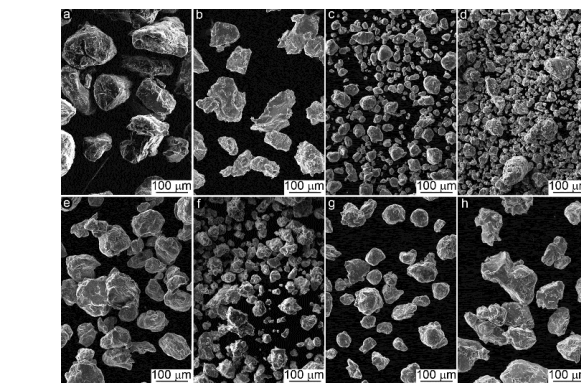
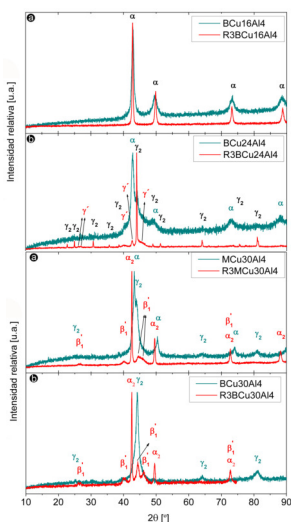
Técnicas

- Difractómetros Philips PW 1710/01 y PANalytical X'Pert, con monocromador de grafito, utilizando la línea Ka del Cu.
- SEM: FEI 515, operado a 20 keV
- TEM: se utilizaron dos microscopios diferentes, FEI CM200 y TECNAI F20 G2 con cañón de emisión de campo, ambos operados a 200 kV.
- Calorímetro TA Instruments modelo 2910.

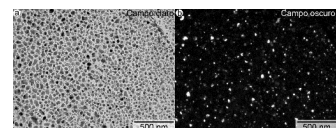


Foto del TEM TECNAI F20 G2.

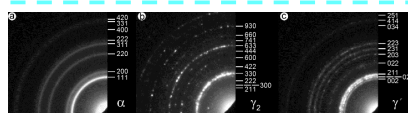
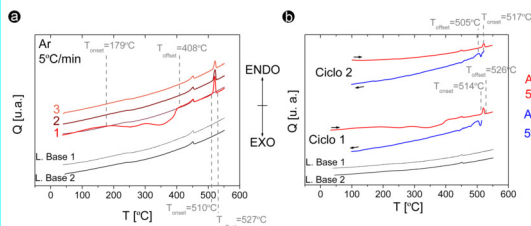
Comparación entre muestras con y sin tratamiento térmico



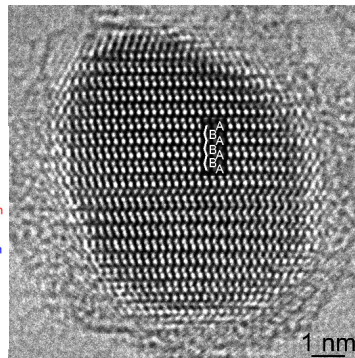
Arriba izq: XRD para las muestras antes y después del recocido. Arriba der: Micrografías SEM para las mismas muestras.



Izq: campo claro y campo oscuro de la muestra R3BCu24Al4. Abajo: curvas obtenidas por realizar DSC a la misma muestra.

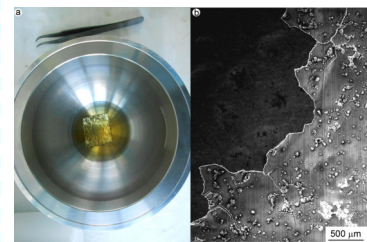


Arriba: patrones de difracción de anillos obtenidos de las partículas de la muestra R3BCu24Al4. Abajo: Imagen de alta resolución de TEM de partículas de la misma muestra.

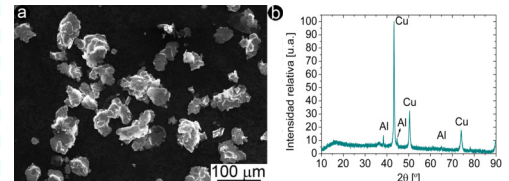


RESULTADOS

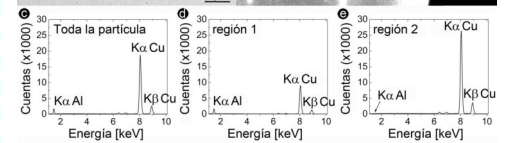
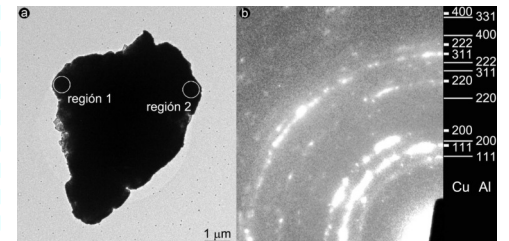
Fritsch Micro Mill Pulverisette 0



Cámara de molinda, con la muestra MNCu30Al6 sumergida en lubricante y micrografía SEM de la misma muestra.



Micrografía SEM de la muestra MNCu30Al14 y XRD de la misma muestra.



Campo claro de una partícula de la muestra MNCu30Al12, patrones de difracción de anillos obtenidos de dicha partícula y espectros EDS.

CONCLUSIONES

A partir de SEM y XRD se lograron identificar diferencias morfológicas entre las partículas obtenidas por molinda y por molinda con tratamiento térmico. Además, con TEM y XRD se logró identificar la presencia de nuevas fases en las muestras que fueron tratadas térmicamente, siendo 2H y 18R las fases encontradas, que corresponden a la transformación martensítica de la fase β.

Si bien en ninguna de las muestras obtenidas con el nuevo molino hubo detección de la formación de un intermetálico, en la segunda se identificó la coexistencia de Cu y Al en una misma partícula. Esto evidencia que se superó la etapa inicial y comenzó la etapa intermedia, en la que empiezan a dominar los procesos de soldadura en frío.

PROGRAMA DE BECAS DE VERANO
INSTITUTO BALSEIRO



Desarrollo de Cermets Nanocristalinos Mesoporosos para
Celdas IT-SOFC

Franco M. ZANOTTO ¹

Responsables:

Corina M. CHANQUÍA

Alberto CANEIRO

Lugar de Trabajo:

Departamento de Caracterización de Materiales

Instituto Balseiro - CNEA

Universidad Nacional de Cuyo

Febrero 2015

¹ Facultad de Ciencias Químicas, UNC

Resumen

Se sintetizaron exitosamente por el método de coprecipitación nanocristales mesoporosos de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) y cermetes nanocristalinos mesoporosos de composición NiO:GDC (50:50). Todos los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), fisorción de N_2 y microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM). Mediante refinamiento Rietveld de los difractogramas DRX se obtuvieron los parámetros estructurales y tamaño de las nanocristalitas de GDC. La matriz de GDC de fase pura está compuesta de nanocristales (6 nm) fuertemente interconectados y presenta un área superficial específica alrededor de $70 \text{ m}^2/\text{g}$. El cermet NiO:GDC, obtenido luego de un tratamiento de calcinación a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ se compone de nanocristales de GDC (8 nm) y nanocristales de NiO (30 - 50 nm) en íntimo contacto entre sí, presentando un área superficial específica alrededor de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Por otro lado, se preparó una pastilla de electrolito a partir de GDC comercial. Mediante la técnica de spin coating y empleando tratamientos térmicos *flash* a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ se logró una exitosa deposición del material de electrodo GDC:NiO sobre la pastilla de electrolito, conservando en buena medida las características del polvo nanoestructurado inicial.

Palabras Clave: coprecipitación, nanocristalitas, NiO:GDC, electrocatalizadores, IT-SOFC.

Abstract

Mesoporous $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) nanocrystals and nanocrystalline mesoporous cermetes of NiO:GDC (50:50) composition were successfully synthesized. All of the materials were characterized with X ray diffraction (XRD), N_2 physisorption and transmission (TEM) and scanning (SEM) electron microscopy. By Rietveld refinement of XRD patterns, structural parameters and GDC nanocrystallite size were obtained. Pure GDC matrix consists of strongly interconnected nanocrystals (6 nm) and presents specific surface area around $70 \text{ m}^2/\text{g}$. NiO:GDC cermet, obtained after calcination treatment, is composed of strongly connected GDC nanocrystals (8 nm) and NiO nanocrystals (30 - 50 nm), which present specific surface area around $50 \text{ m}^2/\text{g}$. On the other hand, an electrolyte disk was prepared from commercial GDC. By using spin coating technique and *flash* thermal treatments at $800 \text{ }^\circ\text{C}$, a successful deposition of the GDC:NiO electrode material was performed, conserving most characteristics of the initial nanostructured powder.

Keywords: coprecipitation, nanocrystallites, NiO:GDC, electrocatalysts, IT-SOFC.

Índice

1. Introducción	3
2. Métodos Experimentales	4
2.1. Síntesis de cermets	4
2.2. Sinterizado del electrolito sólido	5
2.3. Construcción de la celda simétrica	5
3. Caracterización	5
3.1. Difracción de Rayos X de polvos	5
3.2. Fisorción de N ₂	6
3.3. Microscopía de barrido electrónico (SEM)	6
3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	6
4. Resultados y Discusión	6
4.1. Difracción de Rayos X de polvos	6
4.2. Fisorción de N ₂	9
4.3. Microscopía electrónica	10
5. Conclusiones	12
6. Agradecimientos	13
7. Bibliografía	14

1. Introducción

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por su acrónimo en inglés) son dispositivos electroquímicos que convierten directamente energía química en eléctrica con eficiencia superior al 60 %. Cabe destacar que cuando emplean hidrógeno como combustible, representan un modo limpio de generación de alta potencia eléctrica (1-100 MW) [1, 2].

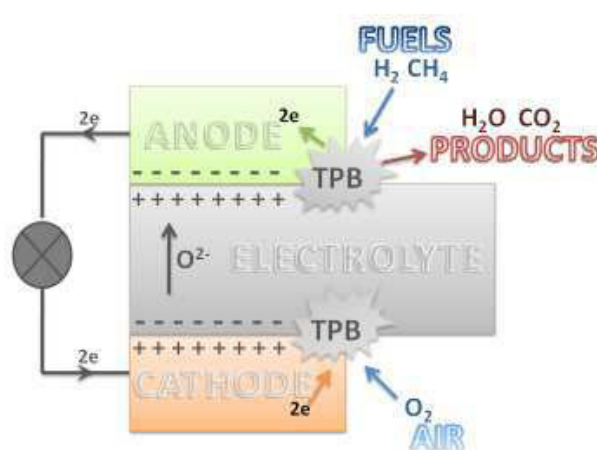


Figura 1: Diagrama de una celda SOFC y detalle de la zona de contacto triple entre conductor electrónico, conductor iónico y combustible.

La configuración básica de una celda SOFC es un ánodo poroso, un cátodo poroso y un electrolito sólido denso entre ellos (figura 1). En particular, el material de ánodo comúnmente utilizado es un cermet o composite, formado por un material cerámico (conductor iónico) y un metal (conductor electrónico), el cual cataliza la oxidación del combustible (H_2 o hidrocarburos) en el punto de contacto triple (TPB). Por lo tanto, el desafío actual de la ciencia de materiales para la construcción de ánodos eficientes es obtener materiales con:

- Alta Porosidad: Además de favorecer la difusión del combustible hacia los sitios de reacción, la porosidad brinda una gran área superficial en donde ocurre la reacción.
- Alta actividad catalítica: se logra disminuyendo el tamaño de cristalita y seleccionando metales con gran eficiencia y selectividad a la oxidación heterocatalítica del combustible.
- Alta concentración de TPB (*Triple Phase Boundaries*): Estos son los puntos en donde ocurre el proceso catalítico. Un cermet nanocristalino mejora el contacto entre sus fases (óxido binario y metal), maximizando así la potencia entregada por la celda.

Los materiales utilizados comercialmente como electrolito y ánodo en celdas SOFC son YSZ (ytria estabilizada en zirconia) y Ni-YSZ, respectivamente. Estos materiales presentan buena conductividad iónica únicamente por encima de los 800 °C. La operación de la celda a esta temperatura acelera los procesos de degradación y/o reactividad entre sus materiales constituyentes, disminuyendo su vida útil.

En los últimos años, el material de composición $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ha tomado considerable interés en este sentido ya que presenta buena conductividad iónica entre 500 y 800 °C [4]. De esta manera se desarrolló un nuevo tipo de celdas combustibles, que se conocen como celdas IT-SOFC (de *Intermediate Temperature SOFC*).

En el presente trabajo se desarrollaron cermets nanocristalinos mesoporosos de ceria dopada con gadolinio (GDC, por su acrónimo en inglés) modificada con óxido de níquel para su posterior empleo como material de ánodo para celdas IT-SOFC. La síntesis se realizó mediante el método de coprecipitación bifásica, que se caracteriza por ser directo, simple y económico y por permitir la obtención de nanocristales altamente reactivos. Todos los nanopolvos se caracterizaron mediante difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, y microscopía electrónica de barrido y transmisión. También se preparó una pastilla de electrolito a partir de GDC comercial. Mediante la técnica de spin coating y tratamientos térmicos *flash* a 800 °C se construyó una celda de tipo simétrica para realizar futuras medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica y evaluar la actividad electrocatalítica del cermet.

2. Métodos Experimentales

2.1. Síntesis de cermets

Para la fabricación de cermets de $\text{NiO}:\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, en proporción 50:50 en peso, se empleó el método de coprecipitación. Para ello se preparó una solución en proporciones estequiométricas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (*Carlo Erba*), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ (*Alfa Aesar*, 99,9 %) y $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (sintetizado a partir de Gd_2O_3 -*Alfa Aesar*, 99,5 %- y HNO_3 -*Cicarelli*, proanálisis-). Posteriormente se agregó $\text{NH}_4(\text{OH})$ 29 % (*Cicarelli*, proanálisis) hasta llegar a $\text{pH} = 7$ y $\text{Na}(\text{OH})$ (*Cicarelli*, proanálisis) 1 M hasta llegar a $\text{pH} = 13$, dando lugar a la precipitación de los iones disueltos. Luego se filtró y lavó la muestra hasta alcanzar nuevamente $\text{pH} = 7$. Por último se llevó la muestra a 60 °C hasta secado completo.

Con el fin de realizar un análisis detallado del proceso de síntesis y las etapas intermedias se estudiaron cuatro muestras: la matriz de GDC obtenida por coprecipitación (M), la mezcla obtenida luego de la coprecipitación y secado ($\text{M-Ni}(\text{OH})_2$), los cermets $\text{NiO}:\text{GDC}$

obtenidos luego de calcinar la muestra anterior durante 60 minutos a 600 °C (M-NiO-600) y durante 80 minutos a 800 °C (M-NiO-800).

2.2. Sinterizado del electrolito sólido

Se mezclaron 300 mg de $Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-\delta}$ comercial (*fuelcellmaterials.com*, tamaño de partícula 300- 500 nm, área superficial 34,6 m^2/g) con 3 mg de butiral de polivinilo (*Aldrich*) como agente aglutinante. Se sometió esta mezcla a una presión de 75 kg/cm^2 para formar una pastilla y se llevó a 1350 °C durante dos horas para realizar su sinterizado. Se obtuvo un disco cerámico de 0,93 cm de diámetro y 0,08 cm de alto que funciona como electrolito y soporte mecánico de la celda simétrica.

2.3. Construcción de la celda simétrica

Para adherir el material de electrodo (NiO:GDC) sobre el electrolito se depositó sobre el mismo mediante la técnica de *spin coating* [5] en primer lugar una capa de GDC nanoestructurada obtenida mediante el mismo método de coprecipitación y se llevó a 1200 °C durante un minuto con una rampa de calentamiento de 1 hora. En segundo lugar se depositaron cuatro capas de la mezcla sintetizada previamente, fijando luego de la aplicación de cada capa el material mediante tratamientos rápidos a 800 °C durante 10 minutos. Se realizó este proceso de ambos lados del electrolito para obtener una celda simétrica. Esta celda se utilizará para realizar medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica futuras.

3. Caracterización

3.1. Difracción de Rayos X de polvos

Para la caracterización cristalográfica se obtuvieron difractogramas de rayos X de polvos con un equipo Phillips PW1730. utilizando las líneas K_{α_1} y K_{α_2} de Cu en un intervalo de ángulos $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$, con 0,02°/paso durante 13,5 s por cada paso. Todas las medidas se tomaron en aire a temperatura ambiente.

Con estos datos se realizaron refinamientos por el método Rietveld utilizando el software libre *FULLPROF* [6] para la elucidación de la estructura cristalina y tamaño de cristal. Los datos se refinaron a partir de la estructura del $Ce_{1-x}Gd_xO_{1,95}$ informada en la base de datos ICSD (N° 28795), perteneciente al sistema cristalino cúbico del grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225).

Los parámetros refinados fueron: factor de escala, background (ajustado mediante un polinomio de sexto grado), parámetros de red, parámetros de ancho a media altura (U, V, W, X e Y) y parámetros de asimetría.

3.2. Fisisorción de N₂

Las áreas superficiales específicas fueron determinadas a partir de isothermas de fisisorción de N₂ obtenidas a 77 K, usando un equipo *Micromeritics ASAP 2020*. El área superficial fue determinada por el método de Brunauer, Emmett, y Teller (BET).

3.3. Microscopía de barrido electrónico (SEM)

Para la obtención de micrografías SEM se empleó un microscopio modelo *Nova Nanosem 230*. Se utilizó la señal de electrones secundarios para la generación de imágenes, que brindan información topográfica con buena resolución [7]. El potencial de aceleración de los electrones varió entre 5 kV y 15 kV. En los casos de las muestras de menor conductividad fue necesario realizar un tratamiento de metalizado previo con oro durante 8 s.

3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para el análisis de la microestructura y morfología en la escala nanométrica se utilizó microscopía electrónica de transmisión [8]. Las micrografías se obtuvieron con un equipo modelo *Philips CM200 UT*, equipado con una lente objetivo *Ultra Twin*. La fuente de electrones fue un filamento de LaB₆ funcionando a 200 kV.

4. Resultados y Discusión

4.1. Difracción de Rayos X de polvos

En la figura 2 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras M, M-Ni(OH)₂, M-NiO-600 y M-NiO-800. En todos los casos se observan únicamente las fases deseadas, sin impurezas o productos secundarios. Además puede observarse que los picos son anchos, indicando que los cristales del material son de dimensiones nanométricas. Sin embargo, luego de los tratamientos de calcinación el ancho disminuye, indicando que a altas temperaturas se favorecen los procesos de difusión y coalescencia de cristales para aumentar su tamaño.

En el patrón correspondiente a la muestra M se observan únicamente los picos de difracción característicos de la GDC, correspondientes a la estructura fluorita, con un

empaquetamiento compacto tipo fcc de los cationes Ce^{4+} con sustitución isomorfica parcial de los cationes Gd^{3+} , con los iones O^{2-} ocupando los sitios tetraédricos (figura 3). En el caso de la muestra $M-Ni(OH)_2$ se pueden observar además los picos correspondientes al $Ni(OH)_2$, mientras que en los otros dos casos se observa la desaparición del hidróxido y aparición del NiO , indicando que el tratamiento de calcinación da lugar a la descomposición total del $Ni(OH)_2$ para formar óxido. Esto indica además que el Ni^{2+} siempre está presente formando estructuras segregadas de la matriz mesoporosa de GDC, aunque en íntimo contacto, según la bibliografía consultada [9]

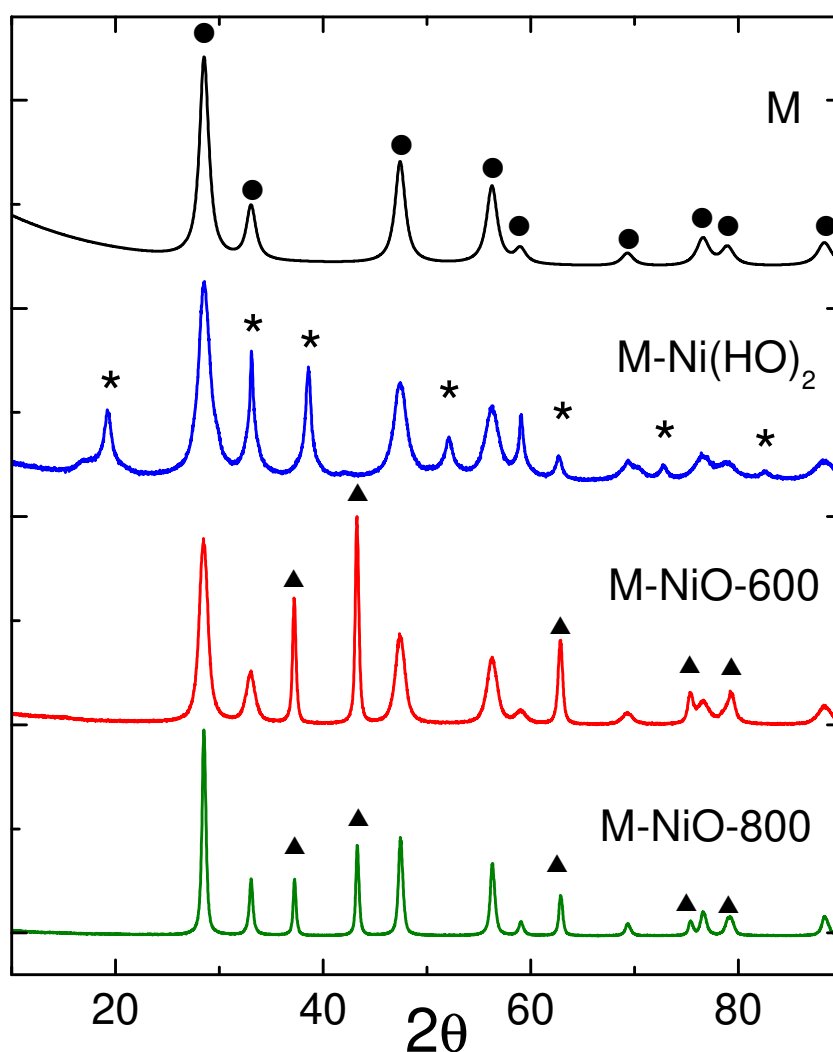


Figura 2: Difractogramas de rayos X de las tres muestras analizadas. Fases presentes: ●: GDC, *: $Ni(OH)_2$, ▲: NiO .

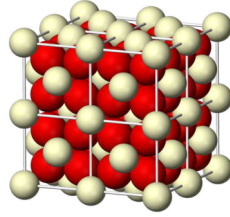


Figura 3: Estructura cristalina de la GDC, con los iones Ce^{4+} / Gd^{3+} representados en blanco y O^{2-} en rojo.

Por otro lado, se refinaron los difractogramas XRD mediante el método de Rietveld. En la figura 4 se muestra como ejemplo el refinamiento para la matriz (M). Los parámetros estructurales de interés resultantes para esta y las otras muestras se resumen en la tabla 1. A partir esta información es posible concluir que en todos los casos la estructura cristalina de GDC es la misma, sin embargo el tamaño de los nanocristales varía notablemente para las muestras sin calcinar y luego del tratamiento térmico, comprobando que los tratamientos de alta temperatura promueven su crecimiento.

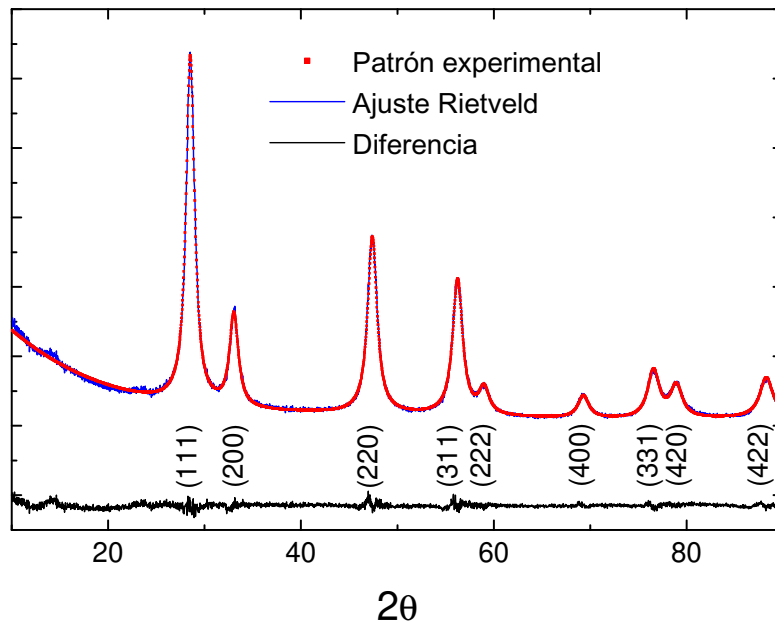


Figura 4: Ajuste Rietveld para el $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ nanocristalino sintetizado por coprecipitación.

Tabla 1: Parámetros de refinamiento Rietveld para GDC en las muestras estudiadas.

Muestra	a = b = c (Å)	Volumen de celda (Å ³)	Diámetro aparente de cristal (nm)
M	5,42	159,46	6,8
M-Ni(HO) ₂	5,43	160,09	6,2
M-NiO-600	5,42	159,40	8,1
M-NiO-800	5,42	159,22	19,5
Intervalos de confianza: $\chi^2 < 5,6$; $R_{Bragg} < 5,7$; $R_p < 6,9$; $R_{wp} < 8,2$.			

4.2. Fisisorción de N₂

La figura 5 muestra las isotermas de adsorción/desorción de N₂ y las áreas superficiales específicas (A_{BET}) de la matriz M y el cermet M-NiO-600. En ambos casos las isotermas presentan histéresis y corresponden a una combinación entre isotermas tipo II y tipo IV según la clasificación IUPAC [10]. La matriz de GDC se asemeja más a un comportamiento tipo IV, característico de materiales mesoporosos, mientras que la isoterma del cermet se asemeja más a un comportamiento tipo II, característica de materiales macroporosos. Posiblemente esto se correlacione con la menor área obtenida para el cermet, el cual fue tratado térmicamente a 600 °C.

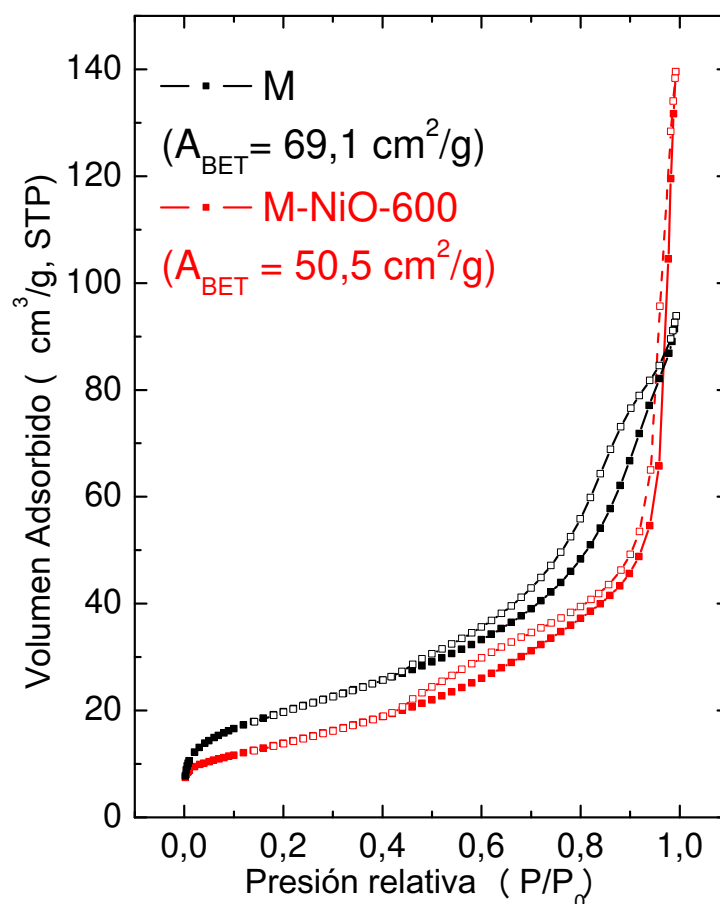


Figura 5: Isothermas de adsorción/desorción de N_2 . Los puntos llenos representan la rama de adsorción, mientras que los vacíos la rama de desorción.

4.3. Microscopía electrónica

En la figura 6 se observan las micrografías TEM para las muestras M, M-Ni(HO)₂ y M-NiO-600. En el caso de la matriz (M), se observan cristales muy pequeños (<10 nm), de acuerdo con lo inferido a partir del refinamiento Rietveld, y de forma y dimensiones altamente homogéneas. En el caso de la muestra M-Ni(HO)₂, se pueden observar cristales tipo aguja, de un tamaño mayor, sobre los cuales se sujetan cristales más pegueños similares a los observados en la matriz. Por esto es posible inferir que los primeros se corresponden con Ni(HO)₂ y los segundos con GDC. Para la muestra M-NiO-600, se observan los mismos cristales pequeños identificados como GDC y otros de forma redondeada entre 30 y 50 nm, correspondientes al NiO.

A partir de estas imágenes, se concluye que el método de coprecipitación bifásica es adecuado para lograr cristales de tamaño nanométrico y un contacto íntimo entre GDC

y NiO, lo cual lo hace ideal para la síntesis del material a usar en ánodos para IT-SOFC.

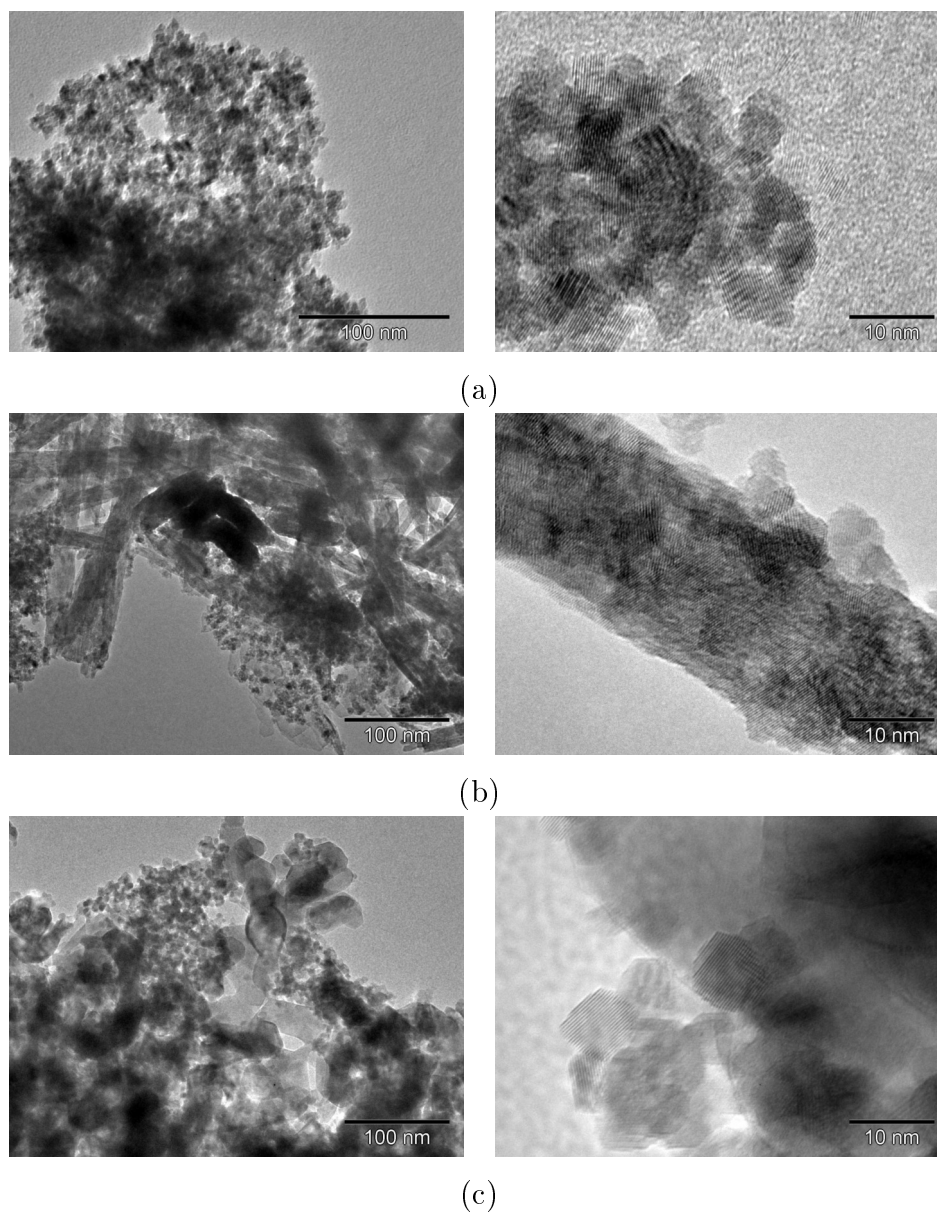


Figura 6: Micrografías TEM de campo claro de las muestras estudiadas. (a) Muestra M. (b) Muestra M-Ni(OH)₂(c) Muestra M-NiO-600.

La figura 7.a muestra una micrografía SEM de la zona interfacial entre el electrolito de GDC y el ánodo de cermet. En ella se observa que el electrolito es una masa sólida compacta con cristales de gran tamaño (300-600 nm), lo cual indica que el tratamiento de sinterizado fue adecuado.

Además se puede apreciar que el tratamiento realizado para lograr la adhesión del material del ánodo fue efectivo. Esto es atribuible a la primera aplicación de GDC me-

diente spin coating para aumentar la rugosidad y mejorar la adherencia con el material del ánodo. El calcinado realizado luego de la aplicación de cada capa a 800 °C da lugar a la descomposición del $\text{Ni}(\text{HO})_2$ y mejora la unión al soporte.

En las figuras 7.b y 7.c se observan las micrografías TEM de la muestra M-NiO-800, sintetizada con un tratamiento similar al cual fue sometido el material del ánodo de la celda. Con respecto a la muestra calcinada a a 600 °C se puede afirmar que el tamaño de los cristales tanto de GDC como de NiO es en promedio mayor. Esto se debe al aumento de velocidad de los procesos de difusión superficial y coalescencia de cristales a mayores temperaturas.

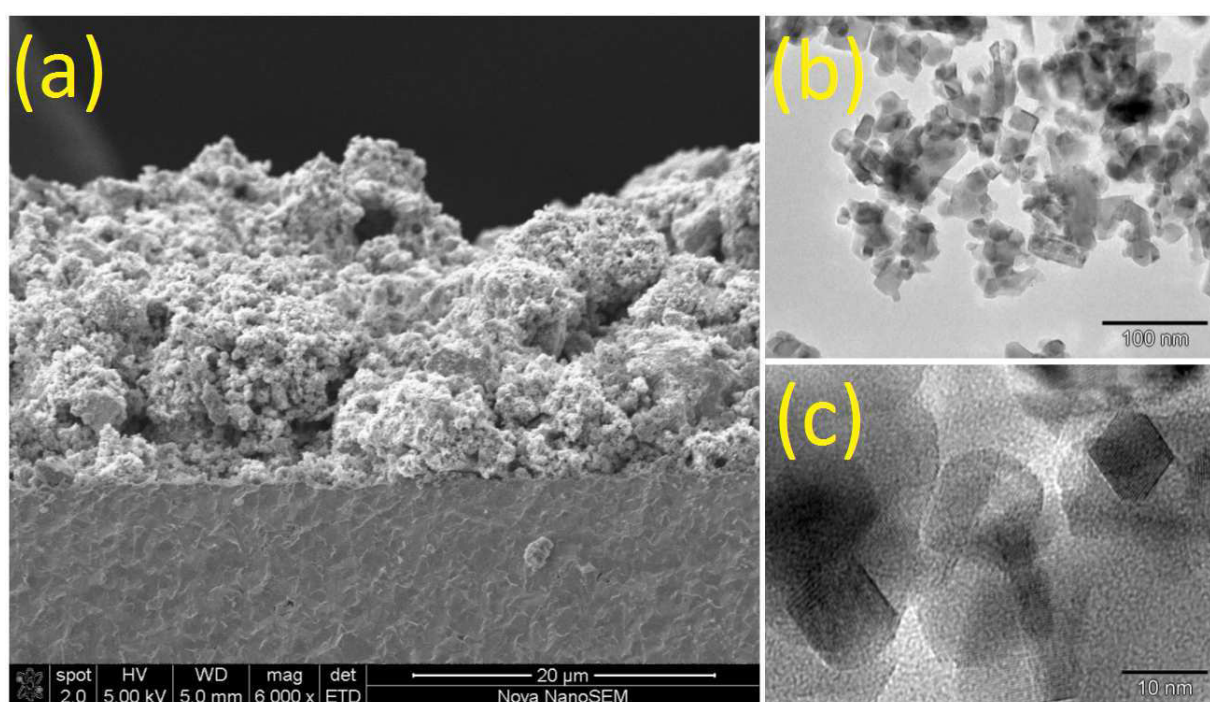


Figura 7: (a) Micrografía SEM de la zona interfacial de una celda simétrica mostrando abajo el electrolito de GDC y arriba el Ánodo mesoporoso de cermet. (b) y (c) Micrografías TEM a distintas magnificaciones de la muestra M-NiO-800.

5. Conclusiones

Se logró con éxito la síntesis del cermet compuesto por óxido de níquel y ceria dopada con gadolinio mediante el método de coprecipitación bifásica, el cual es de gran simplicidad, obteniendo cristales de tamaños pequeños (5 - 20 nm) con dominios mesoporosos.

El análisis mediante difracción de rayos X de polvos y refinamiento Rietveld permitió identificar las fases formadas durante las distintas etapas de síntesis y seguir el tamaño de cristal de GDC en cada etapa y luego de tratamientos térmicos a 600 y 800 °C. Esta

información fue correlacionada con imágenes de microscopía electrónica de transmisión.

La determinación de isotermas de fisisorción de nitrógeno revelaron que los materiales obtenidos son mesoporosos y sus áreas superficiales específicas son en consecuencia altas: entre 50 y 70 m^2/g .

Se preparó una celda simétrica para realizar medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica futuras. Mediante microscopía de barrido electrónico se comprobó que el sinterizado del electrolito fue bueno y la técnica de spin coating y posterior tratamiento a 800 °C utilizada para adherir el material del ánodo provee una unión adecuada. Como los tamaños de cristal hallados para el material calcinado dicha temperatura son mayores, se plantea en un futuro construir una celda con tratamientos a menor temperatura.

6. Agradecimientos

El autor desea agradecer a quienes hicieron posible este trabajo: a Corina Chanquía y Alberto Caneiro por la oferta del lugar de trabajo y dirección; a Horacio Troiani y Paula Troyón por las imágenes de microscopía electrónica y a Fabiana Gennari por las medidas de fisisorción de N_2 . También a la Comisión Nacional de Energía Atómica por la beca otorgada y a los encargados de su organización: Pierre Arneodo Larochette, Facundo Castro y Javier Curiale.

7. Bibliografía

- [1] B. C. Steele and A. Heinzl, “Materials for fuel-cell technologies,” *Nature*, vol. 414, pp. 345–352, 2001.
- [2] S. M. Haile, “Fuel cell materials and components,” *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 5981–6000, 2003.
- [3] Z. Shao, W. Zhou, and Z. Zhu, “Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *Progress in Materials Science*, vol. 57, pp. 804–874, May 2012.
- [4] J. C. Ruiz-Morales, J. Peña Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, P. N. n. Coello, B. B. Pérez, J. Canales-Vázquez, and P. G. Romero, “Investigación Química II . Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC),” *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, vol. 102, pp. 5–14, 2006.
- [5] L. E. Scriven, “Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating,” *MRS Proceedings*, vol. 121, p. 717, 2011.
- [6] J. Rodríguez-Carvajal, “Fullprof: a program for rietveld refinement and pattern matching analysis,” in *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*, vol. 127, Toulouse, France, 1990.
- [7] W. Zhou and Z. L. Wang, eds., *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. New York, NY: Springer New York, 2007.
- [8] D. B. Williams and C. B. Carter, *The transmission electron microscope*. Springer, 1996.
- [9] C. Ding, H. Lin, K. Sato, T. Kawada, J. Mizusaki, and T. Hashida, “Improvement of electrochemical performance of anode-supported SOFCs by NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} nanocomposite powders,” *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 25-26, pp. 1238–1243, 2010.
- [10] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984),” 1985.

Introducción

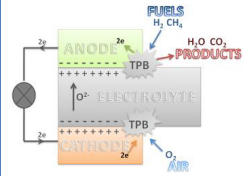


Fig. 1: Diagrama de una celda IT-SOFC destacando la zona de contacto triple.

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son dispositivos electroquímicos que convierten directamente energía química en eléctrica con eficiencia superior al 60 %. Cuando emplean hidrógeno como combustible, representan un modo limpio de generación de alta potencia eléctrica (1-100 MW) [1,2]. La configuración básica de una celda SOFC es un ánodo poroso, un cátodo poroso y un electrolito sólido denso entre ellos (figura 1). El material de ánodo comúnmente utilizado es un cermet formado por un material cerámico (conductor iónico) y un metal (conductor electrónico), el cual cataliza la oxidación del combustible en el punto de contacto triple (TPB). Por lo tanto, el desafío actual de la ciencia de materiales para la construcción de ánodos eficientes es obtener materiales formados por nanocristales de conductores iónicos y metálicos con selectividad hacia la oxidación del combustible, para obtener una

alta porosidad que permita la difusión del combustible y una alta área superficial. Los materiales utilizados comercialmente como electrolito y ánodo en celdas SOFC presentan buena conductividad iónica únicamente por encima de los 800 °C, acelerando los procesos de degradación de sus materiales y disminuyendo su vida útil. El material de composición $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ presenta buena conductividad iónica entre 500 y 800 °C [3]. Con él se desarrolló un nuevo tipo de celdas de combustible, conocidas como celdas IT-SOFC (de *Intermediate Temperature SOFC*). En el presente trabajo se desarrollaron cermets nanocristalinos mesoporosos de ceria dopada con gadolinio (GDC, por su acrónimo en inglés) modificada con óxido de níquel para su posterior empleo como material de ánodo para celdas IT-SOFC.

Síntesis

M
 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-5}$ (GDC)

Gota a gota
 NH_4HO

M-Ni(OH)₂
Mezcla GDC + Ni(OH)₂

Gota a gota
1) NH_4HO
2) NaHO

600 °C, 60'

800 °C, 80'

M-NiO-600
Cermet GDC:NiO

M-NiO-800
Cermet GDC:NiO

Celda simétrica

- 1) Prensado del electrolito (GDC): 75 kg/cm²
- 2) Sinterizado: 1350 °C, 120'
- 3) Spin coating con M
- 4) Sinterizado: 1200 °C; 1'
- 5) Spin coating con M-Ni(OH)₂
- 6) Calcinado 800 °C, 10'

} x 4 capas

Caracterización

Difracción de Rayos X

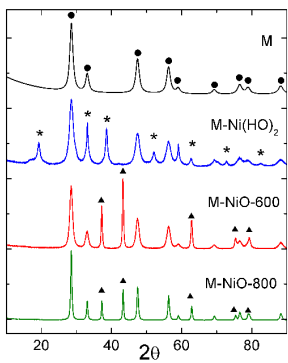


Fig. 2: Patrones de difracción de rayos X de las muestras estudiadas. Fases: ●: GDC; * : Ni(OH)₂; ▲ : NiO.

Los patrones indican que se obtuvieron las fases puras. Picos anchos indican la presencia de cristales de tamaño nanométrico. La calcinación de la muestra M-Ni(OH)₂ da lugar a la descomposición total del hidróxido para formar NiO como fase segregada pero en íntimo contacto.

Refinamiento Rietveld

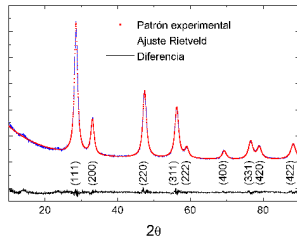


Fig. 3: Refinamiento Rietveld de la muestra M.

Tabla 1: Parámetros del refinamiento Rietveld para GDC en las muestras estudiadas.

Muestra	a = b = c (Å)	Volumen de celda (Å ³)	Diámetro aparente de cristal (nm)
M	5,42	159,46	6,8
M-Ni(OH) ₂	5,43	160,09	6,2
M-NiO-600	5,42	159,40	8,1
M-NiO-800	5,42	159,22	19,5

Intervalos de confianza: $\chi^2 < 5,6$; $R_{\text{Droop}} < 5,7$; $R_p < 6,9$; $R_{\text{wp}} < 8,2$.

La estructura cristalina de la GDC no cambia, pero los tratamientos térmicos promueven el crecimiento de los cristales

Microscopía de transmisión/barrido electrónico

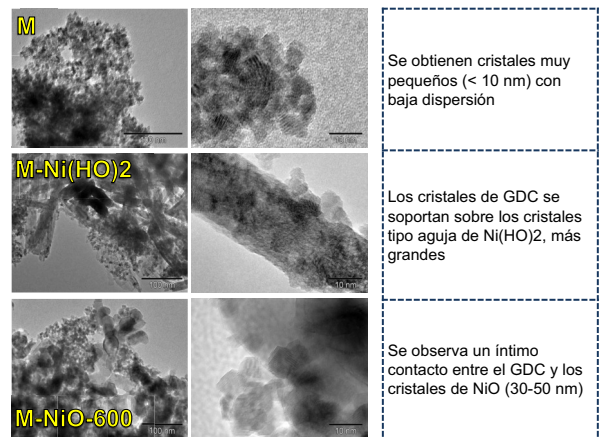


Fig. 5: Micrografías TEM de las muestras M, M-Ni(OH)₂ y M-NiO-600 a distintas magnificaciones.

Se obtienen cristales muy pequeños (< 10 nm) con baja dispersión

Los cristales de GDC se soportan sobre los cristales tipo aguja de Ni(OH)₂, más grandes

Se observa un íntimo contacto entre el GDC y los cristales de NiO (30-50 nm)

Fisisorción de N₂

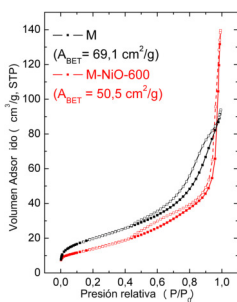


Fig. 4: Isotermas de adsorción/desorción de N₂. Los puntos llenos representan la rama de adsorción mientras que los vacíos la rama de desorción.

Las isotermas obtenidas presentan histéresis y se corresponden con una combinación entre las clasificaciones II y IV de la IUPAC [4], indicando que el material es mesoporoso (poros de entre 2 y 50 nm). La mayor área superficial de la matriz M se corresponde con su mayor carácter tipo IV.

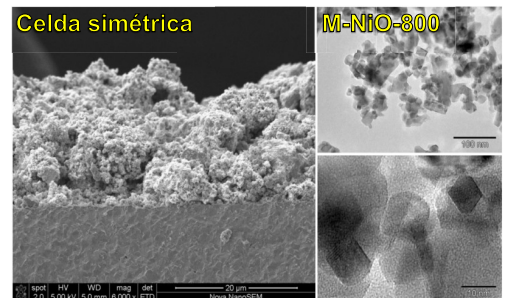


Fig. 6: Izquierda: Micrografía SEM de la zona interfacial ánodo/electrolito en la celda. Derecha: Micrografías TEM de la muestra M-NiO-800, con tratamiento similar a la celda.

El tratamiento de adhesión del cermet al electrolito fue efectivo. El tratamiento a 800 °C ocasiona un aumento del tamaño promedio del cristal, por lo que se espera una disminución en la porosidad.

Conclusión

Se logró con éxito la síntesis del cermet compuesto por óxido de níquel y ceria dopada con gadolinio mediante un método de gran simplicidad, obteniendo cristales de tamaños pequeños (5 – 20 nm), lo cual es adecuado para la obtención de materiales mesoporosos para ánodos de celdas de combustible de óxido sólido. El análisis mediante difracción de rayos X de polvos y refinamiento Rietveld permitió identificar las fases formadas durante las distintas etapas de síntesis y seguir el tamaño de cristal de GDC en cada etapa y luego de tratamientos térmicos a 600 y 800 °C. Esta información fue reafirmada mediante microscopía electrónica de transmisión.

La determinación de isotermas de fisisorción de N₂ revelaron que los materiales obtenidos son mesoporosos y sus áreas superficiales específicas son en consecuencia altas: entre 50 y 70 m²/g. Se preparó una celda simétrica para realizar medidas de impedancia futuras. Mediante microscopía de barrido electrónico se comprobó que el sinterizado del electrolito fue bueno y la técnica de spin coating y posterior tratamiento a 800 °C utilizada para adherir el material del ánodo provee una unión adecuada. Como los tamaños de cristal hallados para el material calcinado dicha temperatura son mayores, se plantea en un futuro construir una celda con tratamientos a menor temperatura.

Referencias

- 1- Steele, B. C., & Heinzel, A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414, 345–352.
- 2- Haile, S. M. (2003). Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, 51, 5981–6000.
- 3- Ruiz-Morales, J. C., Peña-Martínez, J., Marrero-López, D., Pérez-Coll, D., Coello, P. N., Pérez, B. B., Romero, P. G. (2006). Investigación Química II. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). *Anales de La Real Sociedad Española de Química*, 102, 5–14.
- 4- Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*.

Agradecimientos: Se agradece a Horacio Troiani y Paula Troyón por las imágenes de microscopía electrónica y a Fabiana Gennari por las medidas de fisisorción de N_2 . F. M. Z agradece a la CNEA por la beca otorgada y a los encargados de su organización: Pierre Arneodo Larochette, Facundo Castro y Javier Curiale.