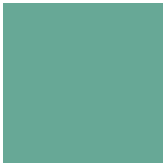
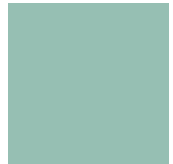
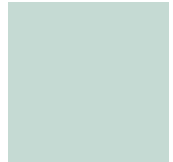




Texto Iberoamericano de Avances en Manufactura (TIBAM)



Editor:
Arturo Barba Pingarrón

Editores Asociados:
Raúl Valdez Navarro
Rafael González Parra
Miguel Ángel Hernández Gallegos

Para visualizar la obra
te sugerimos

Acrobat Reader
Haz Click

Texto iberoamericano de avances en manufactura

Barba Pingarrón, Arturo
Valdez Navarro, Raúl
González Parra, Rafael
Hernández Gallegos, Miguel Ángel

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ingeniería
2024, 327 págs.

TEXTO IBEROAMERICANO DE AVANCES EN MANUFACTURA

Primera edición electrónica de un ejemplar (49 MB) en formato PDF
Publicado en línea: en abril de 2024

D.R. © 2024, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Avenida Universidad núm. 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma
de México, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán,
México, Ciudad de México, Código Postal 04510.

FACULTAD DE INGENIERÍA
<http://www.ingenieria.unam.mx/>

Esta edición y sus características son propiedad de la Universidad Nacional Autónoma de México. Prohibida la reproducción o transmisión total o parcial por cualquier medio sin la autorización escrita del titular de los derechos patrimoniales.

Hecho en México.

UNIDAD DE APOYO EDITORIAL

Cuidado de la edición: María Cuairán Ruidíaz
Diseño editorial : Luis Enrique Vite Rangel

PRÓLOGO

El *Texto Iberoamericano de Avances en Manufactura* (TIBAM) es el resultado del trabajo y del esfuerzo conjunto de relevantes profesionales, profesores e investigadores iberoamericanos, expertos en diversos temas ligados todos ellos al procesamiento de materiales, reunidos con la intención de poder colocar en un solo volumen una diversidad de temas que, de alguna forma, reflejen una serie de avances recientes y significativos en el campo del procesamiento y la manufactura de materiales.

La orientación general del TIBAM se destina a la presentación de un grupo de procesos y tecnologías que producen materiales con propiedades, en muchos sentidos, mejorados y que tienen asimismo como propósito, ser más amigables con el medio ambiente.

Al mismo tiempo, con este esfuerzo, se considera que es posible dotar a los estudiantes y a otros profesionales iberoamericanos de una herramienta actualizada y complementaria para sus labores de docencia e investigación en el campo de la manufactura.

El TIBAM inicia con una serie de 5 capítulos asociados a desarrollos en el ámbito de los procesos de conformado de materiales metálicos, que permiten la mejora en la microestructura de los materiales, incluidos aceros de reciente aparición y materiales con elevada (e inusual) ductilidad, llevando incluso a la generación de nanoestructuras, la formación de espumas metálicas o la posibilidad de fabricación de materiales metálicos amorfos.

En una segunda parte se presentan dos enfoques diversos para la obtención de cerámicos avanzados. Uno de ellos es el de la molienda de alta energía dirigido al logro de materiales de características magnéticas (y de otros tipos), atractivas. Y el otro enfoque, que permite, mediante síntesis química en ambos casos, obtener partículas de tamaños nanométricos de cualidades diversas a las conseguidas en cerámicos en bulto.

Más adelante aparecen tres alternativas para asomarse al muy actual campo de las tecnologías de manufactura aditiva, dos de ellas ligadas a técnicas para fabricar piezas metálicas y otra asociada a las posibilidades para elaborar piezas de materiales poliméricos, con lo cual se pretende dar una primera idea de las aplicaciones y posibilidades de este grupo de tecnologías.

A continuación, se revisan algunos avances en el campo de las tecnologías de unión de materiales. En un primer avance se introduce a las diferentes técnicas de soldadura y el enfoque prioritario es la revisión de desarrollos en el campo de los nuevos adhesivos como otra de las posibilidades para conseguir uniones funcionales que, por ejemplo, se vislumbran de creciente importancia en diversas áreas, como es el caso de la industria automotriz. Por otro lado, un segundo avance que se presenta es el empleo de la soldadura por fricción agitación (FSW, por sus siglas en inglés), que puede también ser una vía para generar materiales nanométricos de características atractivas para nuevas aplicaciones.

También se presentan trabajos recientes generados en el ámbito de los tratamientos termoquímicos, que han experimentado un acelerado desarrollo orientado, entre otros objetivos, a procesos ambientalmente más amigables, de mayor eficiencia y que pueden producir una mejor respuesta ante condiciones cada vez más severas, especialmente de desgaste, corrosión, fatiga y de alta temperatura.

En el siguiente capítulo se da un enfoque novedoso al empleo de energía solar concentrada para el procesamiento de materiales. En este capítulo se describen y plantean una serie de posibles aplicaciones de la energía solar en estos procesos y las ventajas ambientales y de tiempo de procesamiento que se han conseguido para diversos materiales y sus posibles aplicaciones.

Finalmente, en la sección postrera del TIBAM se presentan un par de aportaciones ligadas a la elaboración tanto de biocerámicas como de biopolímeros, materiales que se han ido incorporando y desarrollando, especialmente para su aplicación, sobre todo, en el terreno de la medicina y que, indudablemente, van creciendo en su producción y aplicaciones.

Esta primera versión del TIBAM, sin duda, deberá ser, dado el carácter dinámico de esta rama de la ingeniería, continuamente enriquecida con nuevos enfoques y procesos, ya que constituye un esfuerzo inicial que deseamos pueda ser el punto de partida para incrementar las relaciones entre las entidades iberoamericanas. Asimismo, esperamos que se pueda convertir en un futuro próximo, en una referencia y un aparador donde se presente, en idioma español, el trabajo de gran valía que se realiza en nuestros países e instituciones y que dicho trabajo, alimente e impulse los esfuerzos de los docentes e investigadores iberoamericanos y permita, asimismo, que las generaciones de estudiantes de ingeniería por venir cuenten con un instrumento valioso para su formación profesional, cada vez de mayor calidad.

Agradecemos ampliamente las contribuciones de los colegas de las diferentes instituciones de Argentina, Cuba, Colombia, Ecuador, España y México que han participado entusiastamente en este primer esfuerzo conjunto y deseamos poder seguir contando con ellas para las nuevas versiones del TIBAM con las que se pueda ir actualizando y enriqueciendo.

AGRADECIMIENTO

Los autores externan su gratitud a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su apoyo para el desarrollo de este proyecto a través de los Programas PAPIME PE100218 “Programa para la Actualización y Mejora de la Enseñanza y Aprendizaje de temas de Materiales, Manufactura e Ingeniería de Superficies”, PAPIIT IT101318 “Desarrollo de Tecnologías de Superficie para la Optimización de Componentes y Sistemas” y PAPIIT IT101221 “Desarrollo de Tecnologías Alternativas de Modificación de Superficies para la Mejora de Materiales de Potencial Industrial”.

Índice

Prólogo	3
1. Desarrollos en procesos de laminación de aceros	9
Ing Lucio Iurman e Ing. Claudio Schwindt. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. Argentina	
2. Procesos de solidificación rápida y sus perspectivas.	30
Dr. Víctor Aranda, Facultad de Ingeniería, UNAM, Dr. Ignacio Figueroa y Dr. Gabriel Lara - Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM - México	
3. Fabricación de espumas metálicas. Estado del arte. Situación y propuestas de aplicación	48
N. A. Hernández Zalar, Dr. Ignacio Figueroa y Dr. Gabriel Lara- Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM - México	
4. Metales que se conforman como plásticos. Procesamiento superplástico	71
Dr. Gabriel Torres Villaseñor . Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM. México	
5. Generalidades sobre procesos de severa deformación plástica.	85
Dr. Rafael González Parra, Dr. Arturo Barba Pingarrón, Facultad de Ingeniería, UNAM.	
6. Métodos de obtención de cerámicos avanzados (a) Mecanosíntesis asistida por tratamiento térmico como método de obtención de cerámicos avanzados	101
Dr. Omar Rosales-González, Dr. Fernando Pedro-García, Dra. Ana María Bolarín-Miró, Dr. Félix Sánchez-De Jesús, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Arturo Barba-Pingarron., Facultad de Ingeniería, UNAM	

- (b) Síntesis química117**
 Ing. Nicolás Ortiz-Godoy, M. en C. Dayi Gilberto Agredo-Díaz, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia y Fundición de Metales Ofir S.A.S. Esp. Mateo Ortiz-Godoy, Investigador independiente,
 Dr. Andrés Orlando Garzón-Posada. Departamento de Física Aplicada, Universidad de Málaga, España

7. Manufactura aditiva

- (a) Manufactura aditiva en polímeros, tecnología, aplicaciones y perspectivas.134**
 M. en C. Raúl Gilberto Valdez Navarro, Dr. Arturo Barba Pingarrón. Facultad de Ingeniería. UNAM

- (b) Manufactura aditiva de materiales metálicos. Sinterizado directo de metal por láser147**
 M. en C. Gerardo Meza Salazar, Dr. Arturo Barba Pingarrón. Facultad de Ingeniería. UNAM. Dr. Javier Botana Pedemonte. Universidad de Cádiz, España

- (c) Desarrollo de un proceso de manufactura aditiva (MA) de metal y determinación de propiedades de las piezas obtenidas, como ejemplo de un proceso de MA160**
 Dr. Javier Cervantes, Dr. Arturo Barba, M. en I. Armando Sánchez, Ing. E.V. Talavera, Ing. J. Rodríguez, Ing. J. L. Espinoza, Ing. M.F. Zárate. Centro de Ingeniería Avanzada (CIA). Facultad de Ingeniería. UNAM, Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA). Facultad de Ingeniería. UNAM

8. Desarrollos en tecnologías de unión de materiales

- (a) Soldadura por fricción agitación184**
 M. en C. Dayi Gilberto Agredo Díaz, Universidad Nacional de Colombia y Fundición de Metales Ofir S.A.S. , Dra Irma Angarita, Universidad Nacional de Colombia.

- (b) Avances en adhesivos207**
 Dr. Celso Cruz. CIDESI. Estado de México. México, Saul Daniel Santillán Gutiérrez. UNAM, Centro de Alta Tecnología, Juriquilla, Querétaro, México, Dulce N. Marín Galicia. FES Cuautitlán, UNAM. Benjamín Vargas Arista, Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla. Hugo Gámez Cuatzin, CIDESI. Estado de México. México, Wendy R. Lemus Martínez,

CIDESI Nuevo León. José Jaime Taha Tijerina, Departamento de Ingeniería, Universidad de Monterrey, Metalsa – Technology Department

9. Desarrollos en tecnologías de tratamiento termoquímico de materiales metálicos

(a) Depósito de recubrimientos por el método de difusión termorreactiva (TRD)241

Dr. Fabio Enrique Castillejo. Universidad Santo Tomás de Aquino, Colombia. Dr. Jhon Jairo Olaya F., Dr. José Edgar Alfonso O. Universidad Nacional de Colombia

(b) Tratamientos termoquímicos alternativos.260

Arturo Barba-Pingarrón, Rafael González-Parra, Raúl Valdez Navarro, Miguel Ángel Hernández Gallegos. Facultad de Ingeniería, UNAM. Gilberto Agredo-Díaz, Universidad Nacional de Colombia y Fundición de Metales Ofir S.A.S. Nicolás Ortiz Godoy, Universidad Nacional de Colombia. Dr. Urbano Ordoñez, Instituto Superior José Antonio Echeverría- La Habana, Cuba

10. Irradiación solar concentrada (ISC) aplicada a la producción y procesamiento de materiales277

Dr. Omar Álvarez, Instituto de Energías Renovables UNAM, Dr. Armando Rojas, Dr. Arturo Barba Pingarrón, Facultad de Ingeniería UNAM, Dr. Alejandro Jaramillo Mora , Posgrado de Ingeniería, UNAM.

11. Desarrollo de tecnologías para la elaboración de biocerámicos y biopolímeros

(a) Síntesis de biocerámicos300

M. en C. David Abad. Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. UNAM. Arturo Barba-Pingarrón. Facultad de Ingeniería, UNAM, México

(b) Biopolímeros, fundamentos, procesamiento y aplicaciones315

Dr. Carlos Barba Ostría. Universidad San Francisco, Quito, Ecuador, Dra. Linda Guamán Bautista. Universidad Tecnológica Equinoccial, Quito, Ecuador.

Dra. Magdalena Trujillo Barragán, Unidad de Alta Tecnología, Facultad de Ingeniería, UNAM, Querétaro, México. Dr. Arturo Barba Pingarrón.

Facultad de Ingeniería, UNAM, México

Nuevos procesos en la laminación de aceros

L. Iurman y C. Schwindt

Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca, Argentina

En este capítulo se hace una breve reseña de los últimos desarrollos en la laminación de aceros al carbono y de baja aleación. Se circunscribe el análisis a los aspectos metalúrgicos que posibilitaron los avances que se describen.

1. Propiedades mecánicas y su relación con las microestructuras de los aceros

1.1. Introducción

Los aceros se utilizan en la fabricación de estructuras o de equipamiento para la elaboración de productos industriales. En su mayor parte, se trata de aceros al carbono, con menos de 5% de elementos distintos del hierro en su composición, sea como impurezas o como elementos aleantes. Como productos semiterminados, o sea insumos en la fabricación de productos finales, se pueden identificar por sus formas en:

- Productos planos (chapas o planchones)
- Productos tubulares (con o sin costura)
- Barras y alambres

Tanto por razones de conformabilidad, como por necesidades de unir piezas mediante soldadura en la elaboración de productos terminados, el contenido de carbono en estos aceros está limitado, en la mayor parte de los casos por debajo del 0,30%.

La laminación forma parte del proceso de elaboración de todos los productos señalados [1].

1.2. Propiedades mecánicas

A continuación, se indican las propiedades mecánicas de mayor interés en los productos de acero laminados. Las mismas se determinan mediante ensayos de tracción o de impacto [2].

- Resistencia a la fluencia
- Resistencia a la tracción
- Relación entre las resistencias a la fluencia y a la tracción
- Curva tensión – deformación (además de los valores anteriores, velocidad de endurecimiento, máxima deformación uniforme, deformación a rotura)
- Tenacidad a rotura (también llamada tenacidad de fractura)

En el caso específico de chapas de acero destinadas a la elaboración de piezas para la industria automotriz o de electrodomésticos, existen ensayos específicos para determinar su aptitud al conformado [3,4]. En las piezas que deban ir soldadas, interesa la soldabilidad. Las características de aspecto superficial y de resistencia a la corrosión completan el cuadro de propiedades señalado.

Las propiedades mecánicas indicadas se pueden modificar, dentro de ciertos límites, mediante el control de la microestructura del acero. Esta, a su vez, es función de la composición química y del proceso de fabricación del componente de acero. El proceso de fabricación incluye la obtención del acero líquido, su solidificación, deformación en estado sólido y eventualmente, un tratamiento térmico posterior. En los últimos desarrollos en la fabricación de aceros estructurales, los tratamientos llamados termo mecánicos han reemplazado, en algunos casos, los procesos clásicos de deformación tendientes a obtener la pieza con la forma final, al menor costo posible, seguido por un tratamiento térmico orientado a la obtención de las propiedades mecánicas deseadas.

1.3. Relación entre propiedades y estructura

Para actuar sobre las estructuras de los aceros con el fin de obtener las propiedades deseadas, se recurre a mecanismos de endurecimiento, por un lado, y de ablandamiento por otro [5].

Mecanismos de endurecimiento de aceros

Las principales opciones prácticas son:

- Endurecimiento por deformación
- Afino del tamaño de grano de la ferrita
- Solución sólida
- Precipitación de segundas fases
- Transformaciones de fase
- Envejecimiento por deformación
- Orientaciones preferidas o textura

Se descarta, como ya ha sido mencionado, el incremento del contenido de carbono porque influye negativamente tanto en la tenacidad como en la soldabilidad.

Endurecimiento por deformación. No se utiliza en general porque, aunque posibilita la obtención de altos niveles de resistencia, lo hace a expensas de la pérdida de ductilidad y de tenacidad. Este endurecimiento aparece en algunas etapas de laminación a bajas temperaturas. El efecto de la deformación en la microestructura es utilizado en muchas oportunidades como generador de defectos que serán sitios de nucleación de ferrita en el enfriamiento de la austenita.

Afino del tamaño de grano de la ferrita. Da por resultado un aumento en la resistencia a la fluencia, como lo establece la ley de Hall y Petch. La ventaja de este mecanismo es que produce simultáneamente un incremento en la tenacidad, expresado fundamentalmente en la disminución de la temperatura de transición dúctil-frágil. Se puede obtener un grano fino de ferrita en los aceros al carbono utilizando diversos mecanismos:

- Laminando la austenita a temperaturas suficientemente bajas como para que no recristalice. El grano alargado resultante tiene, en este caso, una mayor relación de superficie de borde de grano a volumen y por lo tanto mayor cantidad de sitios de nucleación de la ferrita durante el enfriamiento de la austenita. Esta austenita deformada tiene además en su seno, en el interior de los granos, defectos producidos por la deformación que añaden más sitios donde se puede nuclear la ferrita.
- Utilizando elementos aleantes tales como el aluminio, niobio, vanadio, titanio y otros. Al formar compuestos que precipitan preferentemente en bordes

de grano de la austenita durante el calentamiento previo a la laminación y/o en la etapa de deformación en caliente, estos elementos impiden el crecimiento de grano. Una austenita de menor tamaño de grano dará lugar a una ferrita también menor.

Solución sólida. Las soluciones sólidas son siempre más resistentes que los metales puros. Este mecanismo no se puede usar extensamente en el caso de los aceros que nos ocupan debido a que las solubilidades son en general limitadas, existen problemas de costos, y en muchos casos afectan otras propiedades como la tenacidad y la soldabilidad.

Precipitación de segundas fases. Por las tensiones que introducen en la red cristalina y como obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, las partículas de segundas fases precipitadas endurecen a los aceros. Debe tenerse en cuenta que, para lograr el máximo endurecimiento, estas partículas deben ser muy finas y estar adecuadamente dispersas en la microestructura.

Transformaciones de fase. Mediante la adición de determinados elementos aleantes y/o regulando el enfriamiento de la austenita, es posible obtener estructuras diferenciadas, consistentes en bainita o martensita, que son más resistentes que la ferrita producto de los procesos de laminación convencionales.

Envejecimiento por deformación. En los aceros al carbono, los solutos intersticiales como el carbono y el nitrógeno tienden a ubicarse en proximidades de las dislocaciones, dificultando su desplazamiento y aumentando, por consiguiente, la resistencia mecánica del metal. Macroscópicamente este efecto produce además las llamadas “bandas de Luders” durante la fluencia discontinua. Estas bandas afean la superficie y son, por lo tanto, indeseables. Existen muchos procedimientos para disminuir o eliminar este defecto. Uno de ellos es evitar la presencia de los elementos intersticiales, que ha dado origen a los llamados “aceros libres de intersticiales” (*interstitials free, IF*).

Orientaciones preferidas o textura. En algunos procesos termo mecánicos de laminación se procura que al final de estos exista una orientación preferida tal que ciertos planos y direcciones cristalinas estén presentes en determinadas direcciones en proporciones superiores a las que sería dado en una orientación cristalina al azar. Se busca que las direcciones cristalinas más resistentes coincidan con las de aplicación del mayor esfuerzo en las tareas de conformado o en servicio [6].

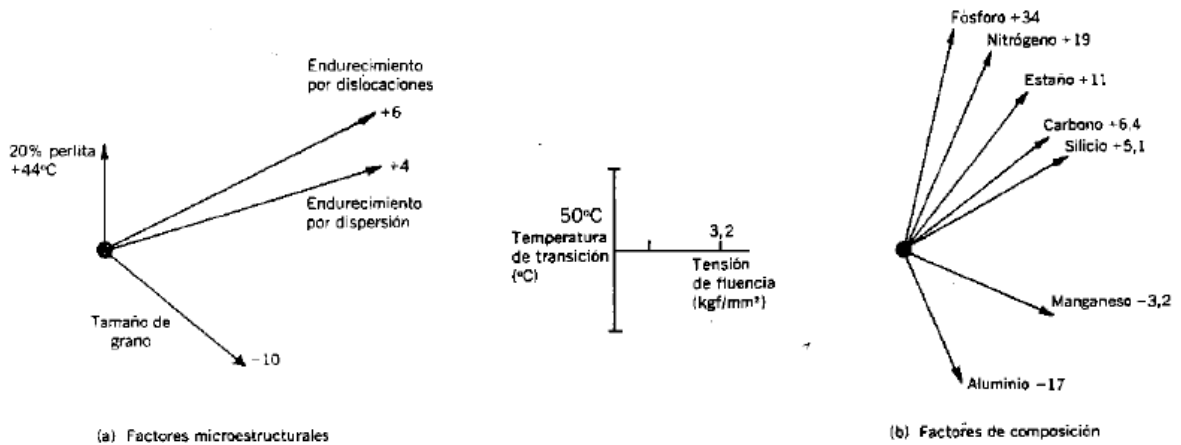


Figura 1. Factores que afectan a la tensión de fluencia y a la temperatura de transición [2]

Mecanismos de ablandamiento de los aceros

Se utilizan básicamente dos: recuperación y recristalización. Mediante estos dos mecanismos, que se suelen agrupar bajo la denominación de procesos de restauración, se pretende disminuir o eliminar el endurecimiento y los defectos microestructurales producidos por la deformación plástica. Estos defectos aumentan la energía interna del sistema y por lo tanto pueden ser removidos por una combinación de temperatura y tiempo necesarios para disminuir esa energía. Tanto la recuperación como la recristalización pueden ser estáticas o dinámicas según que tengan lugar cuando no hay esfuerzos externos aplicados sobre el material (estáticas) o durante el proceso de deformación (dinámicas) [7, 8].

Recuperación. Cuando se calienta un metal previamente deformado en frío a determinadas temperaturas, el incremento de la concentración de sitios vacantes hace posible el trepado de las dislocaciones que pueden cambiar de plano, aniquilarse en gran parte y producir lo que se denomina la *poligonización* de la estructura. Los granos alargados durante la deformación mantienen su aspecto. La dureza y la ductilidad no presentan cambios notables. Si se deforma al acero en este rango de temperaturas, el endurecimiento producido por la deformación es menor que a temperaturas en las que la recuperación no tiene lugar. En el caso de la laminación, se suele hablar de *laminación en tibio*.

Recristalización. Sometidas a temperaturas mayores que las que producen recuperación, las piezas deformadas recristalizan. Este fenómeno se caracteriza por la

aparición de granos nuevos, con una densidad de defectos estructurales similar a la existente previa a la deformación. Se obtiene así un metal más blando y dúctil. Observados al microscopio, los nuevos granos son equiaxiales. Se trata de un fenómeno térmicamente activado, por lo que la temperatura y tiempo necesarios para su desarrollo están relacionados por una expresión conocida como ecuación de Arrhenius y su grado de avance se calcula mediante la llamada expresión de Avrami. Al ser una reacción térmicamente activada, la recrystalización procede en dos etapas: nucleación y crecimiento de los nuevos granos. El crecimiento tiene lugar por movimiento de los bordes de los nuevos granos. Dado que los solutos y los precipitados se concentran en los bordes de grano o en sus inmediaciones, producen un efecto de “anclaje” sobre los mismos y por lo tanto dificultan el progreso de la recrystalización. Esto se puede visualizar en la figura siguiente que indica las *temperaturas de no recrystalización* en los aceros, debido al agregado de elementos aleantes.

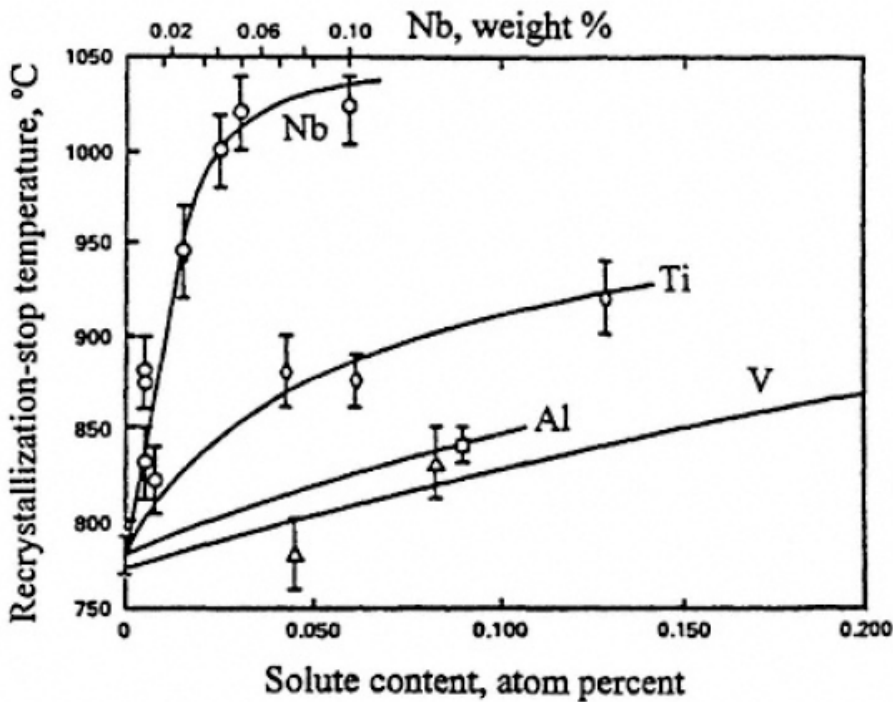


Figura 2. Aumento de la temperatura de recrystalización con el nivel de solutos de microaleación en un acero 0,07-0,25Si-1,40Mn (L.J. Cuddy, *Metall. Trans. A*, 1984, 15 A, pp.87-98) [9]

2. Procesos de laminación de aceros. Fenómenos metalúrgicos involucrados

Los procesos de laminación de productos de acero presentan, en general, las siguientes etapas: [10, 11]

- Recalentamiento de barras o planchones
- Laminación en caliente
- Laminación en frío
- Recocido

2.1. Laminación en caliente

En el esquema siguiente se muestran las etapas que componen un proceso de laminación en caliente de los aceros, incluyendo el recalentamiento. En el desarrollo del proceso, tienen lugar los fenómenos metalúrgicos que se indican.

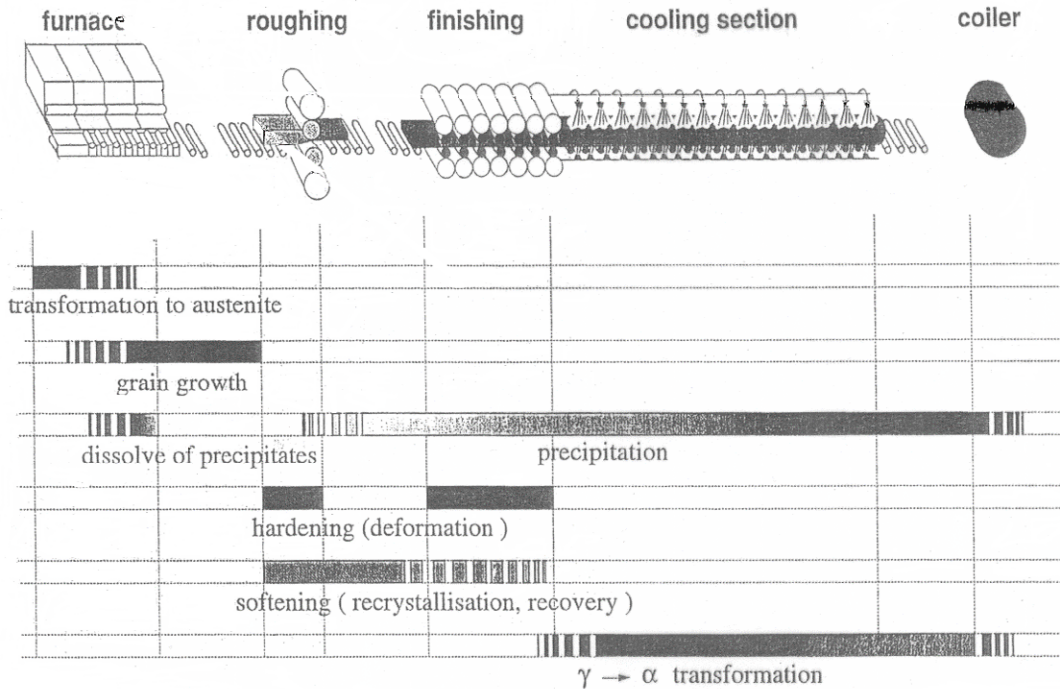


Figura 3. Procesos metalúrgicos en la laminación en caliente de aceros [12]

2.1.1. Recalentamiento

Tiene por objeto la formación de austenita y la disolución de los precipitados en la misma, a efecto de que los elementos de aleación entren en solución sólida y de este modo den lugar a los fenómenos metalúrgicos previstos para la obtención de las estructuras deseadas. Esto último determina la temperatura a la cual se recalienta el acero. Existe una solución de compromiso entre la proporción de elemento aleante disuelto y el crecimiento de grano austenítico.

2.1.2. Deformación en caliente

En esta etapa se producen los efectos de deformación de la austenita, por un lado, y la precipitación de compuestos de los elementos aleantes, por el otro [13].

La precipitación de los compuestos es función de la temperatura, que va disminuyendo a medida que avanza la deformación, y del potencial de precipitación de los diferentes compuestos que se pueden formar con los mismos elementos (carburos, nitruros, carbonitruros). La deformación de la austenita produce defectos en la estructura cristalina que actúan como sitios de nucleación de los precipitados y hace que estos sean en general de pequeño tamaño y finamente dispersos.

En esta etapa del proceso de laminación tienen lugar también los fenómenos de recuperación y recristalización, como consecuencia de la deformación a temperaturas elevadas. Como se ha señalado, estos pueden ser estáticos o dinámicos, en función de las siguientes variables:

- Parámetro de Zener: $Z = \exp(-\Delta H/RT)$. Se tiene en cuenta, de este modo, la combinación de velocidad de deformación con la temperatura a la que se deforma.
- Cantidad de deformación. Es importante por la energía interna que se introduce en el metal.
- Tiempo. Los procesos de recuperación y recristalización son fenómenos térmicamente activados y necesitan un cierto tiempo para completarse.
- Composición del acero. Los elementos aleantes influyen en la cinética de los procesos metalúrgicos y modifican las curvas de transformaciones de fases.

Por los motivos indicados, al final del proceso de laminación en caliente se pueden tener estructuras de austenita con diferente tipo y tamaño de grano, como se muestra en la figura.

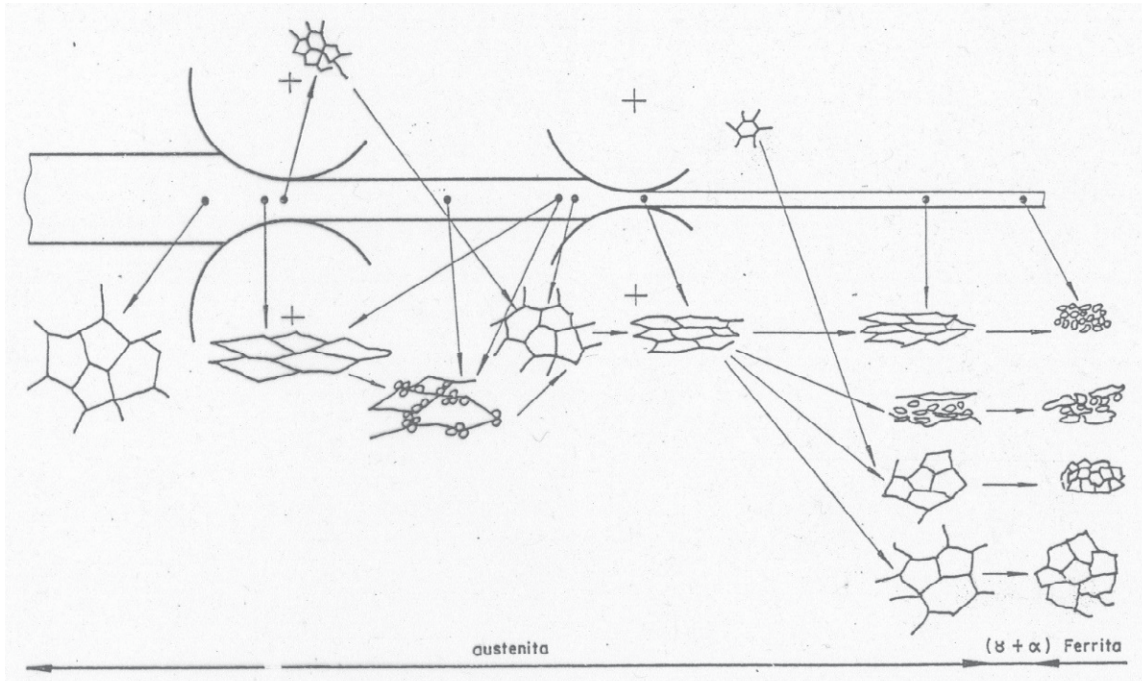


Figura 4. Esquema de estructuras de grano gamma en función de recuperación y recristalización dinámicas y estáticas [14]

Del análisis de la figura 4 se desprende que las variables de proceso relevantes en la laminación en caliente que darán lugar a la formación de las diferentes estructuras mostradas son:

- Cantidad de deformación, velocidad de deformación y temperatura en cada paso de laminación. Interesan por los procesos de restauración dinámica que se pueden producir.
- Tiempo entre pasos. Determina la posibilidad de que tengan lugar fenómenos estáticos de restauración y/o crecimiento de grano austenítico.

Con base en las consideraciones anteriores, se emplean diferentes estrategias en la laminación en caliente de los aceros:

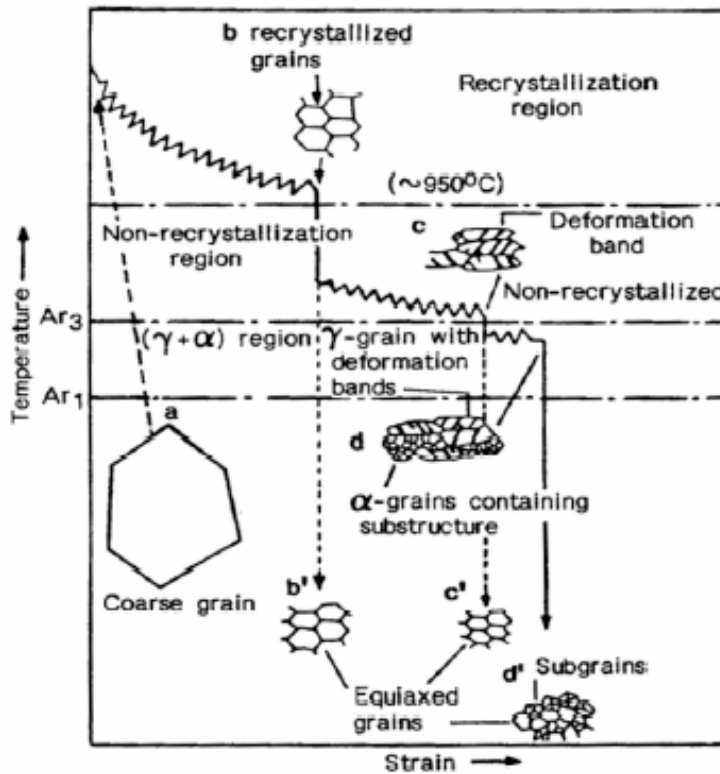


Figura 5. Rangos de temperaturas de deformación de la austenita [15]

Para tener en cuenta la incidencia de los fenómenos metalúrgicos estáticos mencionados, es necesario considerar los tiempos entre pasos de laminación. Estos dependen de las características del tren de laminación, que es a su vez función del tipo de material que se lamina. En tal sentido, resulta ilustrativa la tabla siguiente: [16]

Tabla 1. Características típicas de los procesos de laminación en caliente de aceros

Tren laminador	Planchón	Cajas terminadoras de chapa	Barras
Reducción, %	15	50	25
Velocidad de deformación s ⁻¹	20	100	100
Tiempo entre pasos, s	20	1	1
Temperatura final, °C	750 - 950	900	1000
Número de pasos	15	6	8

Los datos mostrados en la tabla 1 indican claramente que las estrategias para laminar productos diferentes no serán las mismas. Por consiguiente, tanto los elementos de aleación como las secuencias de los pasos serán distintos. Los avances producidos en el conocimiento de los fenómenos metalúrgicos han sido de gran utilidad en este sentido.

2.1.1. Enfriamiento desde la temperatura final de laminación en caliente

Es la etapa siguiente a la de laminación, el material es enfriado mediante chorros de agua, con un flujo que habitualmente es laminar. En esta etapa se produce la transformación de la austenita en ferrita, ferrita y perlita y/o bainita, según cuál sea el caso. Esto dependerá de la composición del acero laminado.

La velocidad de enfriamiento no solo influye sobre el tamaño de grano ferrítico. También es responsable de la aparición de algunos constituyentes metalúrgicos y de su morfología. Esta acción se puede ver en la figura 6 para un acero al vanadio y nitrógeno, con su curva de transformación en enfriamiento continuo (“CCT” en la literatura inglesa).

Esta circunstancia de la posibilidad de regular la estructura y con ella las propiedades del acero a través de la velocidad de enfriamiento, ha dado lugar a diferentes tipos de procesamiento de aceros en los cuales se trata de lograr una buena combinación de resistencia mecánica y tenacidad, mediante lo que se conoce como *enfriamiento acelerado*.

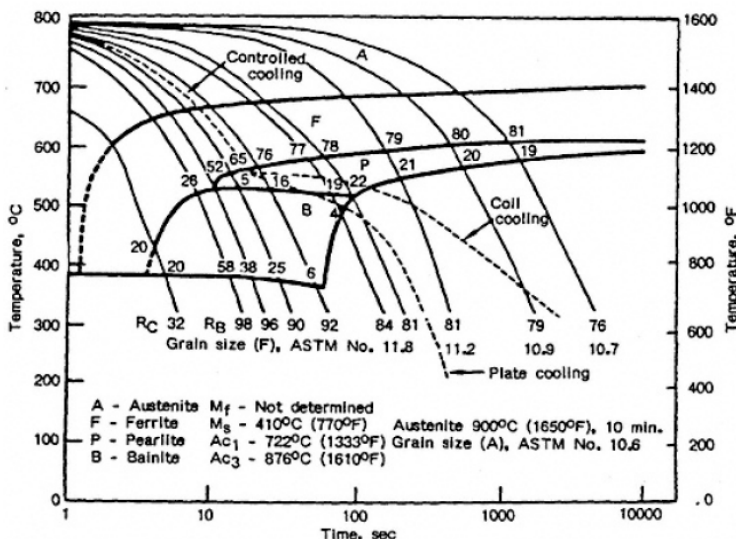


Figura 6. Diagrama de transformación continua de un acero microaleado con vanadio y nitrógeno (De Grozier, *Microalloying* '75, 1977) [9]

2.1.1. Laminación en frío y recocido final

La laminación en frío se produce por debajo de la temperatura de recristalización, en la región ferrítica de los aceros al carbono.

Al producirse la deformación por debajo de la temperatura de recristalización, en las sucesivas pasadas de laminación se acumula el efecto que la deformación introduce en el material. Se multiplican las dislocaciones en el interior de los granos, y esto provoca endurecimiento del acero. A escala macroscópica, el efecto indicado se traduce en un aumento de la tensión de fluencia, y un incremento en la relación elástica, también disminuye la capacidad de alargamiento.

Con la deformación se produce también una orientación preferencial de planos y direcciones cristalográficas. Se suele medir estas orientaciones tomando como referencia a la superficie de la chapa y a la dirección de laminación. A estas *orientaciones preferidas* se les llama *texturas* [17, 18]. Cabe señalar que también se producen orientaciones preferidas en la laminación en caliente [19].

A efectos de aumentar la capacidad de deformación del acero laminado en frío y poder efectuar las operaciones de conformado necesarias para la fabricación de electrodomésticos y piezas para la industria automotriz principalmente, se somete el acero laminado en frío a un recocido posterior.

Hay dos tipos básicos de recocido: por lotes y continuo [14, 18, 20]. El primero consiste en calentar las bobinas de acero en hornos tipo campana hasta temperaturas cercanas a la de transformación A_1 . Es por lo tanto un tratamiento subcrítico. El ablandamiento se produce por recristalización estática de la ferrita deformada. Tiene una duración de varios días, lo que lo convierte en costoso y de poca productividad.

En las últimas décadas se ha ampliado el uso de un nuevo tipo de recocido, llamado continuo. Es un tratamiento supercrítico, con transformación de fase y de corta duración. La velocidad de calentamiento, la temperatura alcanzada y la velocidad de enfriamiento son variables que se conjugan para permitir una variada gama de estructuras metalúrgicas finales y por lo tanto de propiedades mecánicas de la chapa de acero. Es un proceso en el cual ha habido un gran desarrollo en la industria siderúrgica. Las plantas industriales de recocido continuo son muy complejas y se justifican para grandes volúmenes y productos de calidad (figura 7).

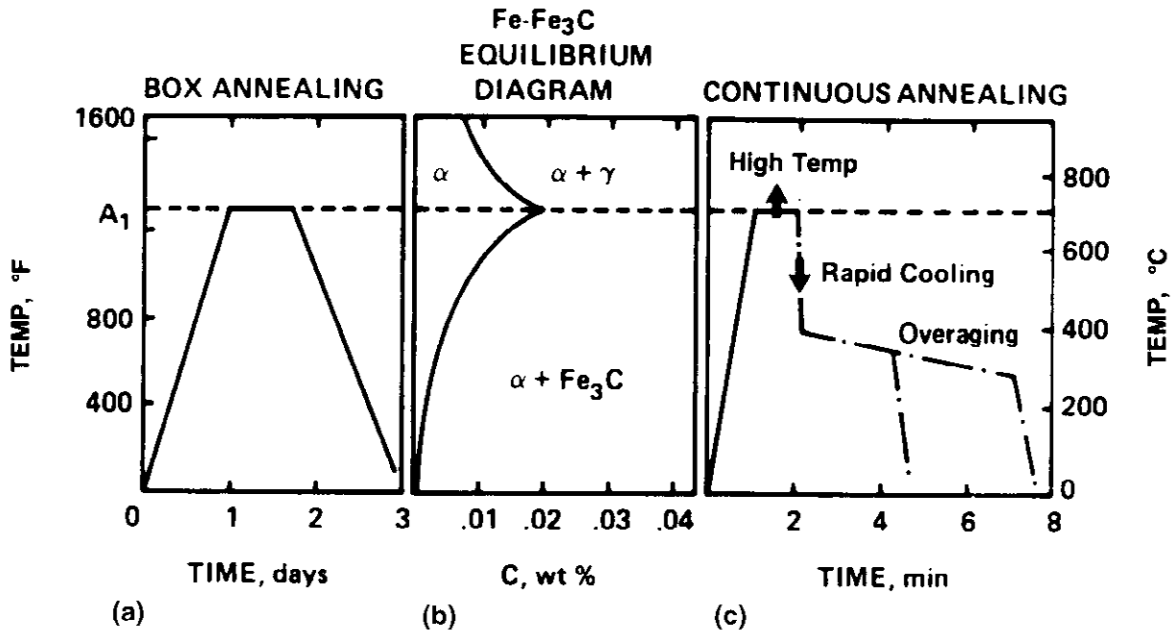


Figura 7. Comparación de (a) un recocido por lotes y (c) recocido continuo en un acero de bajo contenido de carbono cuyo diagrama de equilibrio Fe-Fe₃C se muestra en (b) (De P.R. Mould) [20]

3. Desarrollo de nuevos aceros

Durante mucho tiempo, prácticamente en la mayor parte del siglo XX, los aceros usados en la industria automotriz y en la fabricación de electrodomésticos no sufrieron variaciones importantes. Se requería que fuesen blandos, conformables, aptos para ser soldables y recubiertos con pinturas o capas anticorrosivas. Según la severidad del proceso de conformado, se distinguía entre aceros de calidad comercial y aceros de embutido profundo o extra profundo. La resistencia a la fluencia de estos aceros no superaba los 180 – 200MPa y la resistencia a la tracción era del orden de 330 – 350MPa [5, 21, 22].

A partir de 1975 se desarrolló y empezó a usar un nuevo tipo de aceros, conocidos como microaleados o aceros HSLA (*High Strength Low Alloy*, o sea “alta resistencia y baja aleación”), con resistencias a la fluencia por encima de 280 – 300MPa y resistencias a la tracción de alrededor de 450MPa. Su desarrollo fue posible gracias al

empleo de elementos de aleación como el niobio, que retardan la recristalización y posibilitan la obtención de un grano austenítico fino en la laminación en caliente, con el consiguiente grano ferrítico también pequeño. La combinación de grano fino y endurecimiento por precipitación permitió alcanzar las resistencias mecánicas indicadas, aunque a expensas de una mayor carga en los trenes de laminación y, en algunos casos, una reducción en la conformabilidad. El recocido al final del ciclo de laminación en frío seguía siendo por lotes (*batch annealing*).

Las mejoras introducidas en los equipos de aceración y la puesta en marcha de líneas de recocido continuo y de galvanizado permitieron desarrollar una serie de aceros con microestructuras cada vez más elaboradas y complejas, a los efectos de satisfacer necesidades crecientes de resistencia mecánica para reducir el peso de los vehículos, y de resistencia al impacto para salvaguardar las vidas de los pasajeros.

Es de destacar que los avances producidos en la fabricación de los nuevos aceros fueron en todos los casos producto de la aplicación de investigaciones llevadas a cabo en el campo de la metalurgia del acero en estado líquido y sólido. En el terreno de la metalurgia física, adquirieron importancia estudios sobre los tratamientos intercríticos en el campo bifásico ferrita-austenita y la incidencia de las velocidades tanto de calentamiento como de enfriamiento en las transformaciones de fase.

Surgieron de este modo los diversos tipos de aceros que se reseñan a continuación. Cronológicamente, se puede establecer la siguiente secuencia en el desarrollo de los aceros utilizados en la industria moderna de autopartes y electrodomésticos:

- Aceros blandos de bajo contenido de carbono
- Aceros de alta resistencia
- Aceros avanzados de alta resistencia

3.1. Aceros blandos de bajo contenido de carbono

Se pueden agrupar en dos variantes principales:

- **Aceros de calidad comercial.** Sin ninguna especificación particular, salvo de tolerancias geométricas y calidad superficial.
- **Aceros de embutido profundo.** De diferentes calidades según su aptitud para operaciones de estampado más o menos severas. Son aceros calmados al aluminio y con un proceso de laminación que consigue un tipo de grano

(“panqueque”) y una anisotropía adecuada para soportar los esfuerzos en las direcciones donde estos son mayores, unido a una capacidad de alargamiento que define su grado de calidad. Como ya se ha indicado, su resistencia a la fluencia no supera los 200MPa y la de tracción, 350MPa. El proceso de laminación para obtener estos aceros consiste básicamente en controlar las variables de laminación de manera tal que la reducción en frío sea del orden del 70% y que el nitrógeno se mantenga en solución sólida hasta el recocido final de la chapa, etapa en la que precipita como nitruro de aluminio y favorece la formación de la anisotropía indicada.

- **Aceros libres de intersticiales.** Son también conocidos como “**Aceros IF**” (“*Interstitial Free Steels*”). Son aceros de ultra bajo carbono, que se fabrican removiendo el monóxido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y otros gases durante la elaboración del acero, mediante un proceso de desgasado en vacío. Los elementos intersticiales tales como carbono y nitrógeno forman carburos o nitruros con los elementos aleantes titanio y niobio, que los estabilizan y quitan de la solución sólida. Son, por lo tanto, aceros no susceptibles de envejecimiento por deformación. El bajo contenido de carbono y de nitrógeno los hace muy blandos y dúctiles, aptos para operaciones de embutido extra profundo. A veces se refuerzan reintroduciendo pequeñas cantidades de carbono y de nitrógeno, en cuyo caso pueden exhibir endurecimiento por horneado, que se explica más adelante.

3.2. Aceros de alta resistencia

Se identifican generalmente por sus siglas en inglés **HSS** (*High Strength Steels*). En este grupo se pueden ubicar dos tipos de aceros:

- **Aceros endurecibles por horneado.** Se conocen como “**aceros BH**” (“*bake hardening*”). El término “endurecimiento por horneado” se refiere al incremento en la resistencia que se desarrolla en chapas de acero conformadas durante el horneado de la pintura de los paneles de automotores. Se trata de un endurecimiento del tipo ya mencionado como “endurecimiento por deformación”. Para que se produzca, debe haber carbono en solución sólida.
- **Aceros de alta resistencia y baja aleación.** Se conocen también como “**aceros HSLA**” (“*High Strength Low Alloy*”). Su denominación se debe a que poseen resistencias mayores a las de los aceros comunes de estructuras ferrítico-perlíticas. El mayor efecto endurecedor de estos aceros se logra por afino de grano. El afino se consigue mediante la adición de pequeñas cantidades de

elementos aleantes tales como niobio, vanadio y titanio, combinada con una laminación controlada que impide o retarda la recristalización de la austenita durante la laminación en caliente. En algunos procesos de laminación, este efecto se aumenta enfriando la austenita en forma rápida al finalizar la laminación en caliente. El afino de grano produce no solo un aumento en la resistencia mecánica, sino también un incremento en la tenacidad del acero, disminuyendo la temperatura de transición dúctil-frágil del mismo. Estos aceros son muy utilizados en la fabricación de barras de refuerzo y de tubos para la industria del petróleo [9, 23].

3.3. Aceros avanzados de alta resistencia

Se conocen por las siglas **AHSS** (“*Advanced High Strength Steels*”).

Impulsada por exigentes normativas gubernamentales, demandas de los clientes y presiones competitivas, la industria automotriz se enfrenta desde hace años a la necesidad de desarrollar vehículos cada vez más livianos para disminuir el consumo de combustible y las emisiones contaminantes, así como de incrementar la seguridad frente a impactos. En la búsqueda de cumplir con estos requisitos los aceros convencionales en componentes estructurales de chasis y carrocería de los automóviles fueron reemplazados los aceros avanzados de alta resistencia, y permitieron así reducir los espesores de las piezas y por ende el peso total, economizando el consumo de combustibles y disminuyendo la generación de gases contaminantes [24, 25]. La principal diferencia entre los aceros AHSS y los aceros convencionales de alta resistencia HSS, es su microestructura. Los HSS son aceros monofásicos con una estructura ferrítica, de bajo contenido de carbono y baja aleación, mientras que los AHSS poseen microestructuras complejas, generalmente de múltiples fases, que pueden contener ferrita, martensita, bainita y/o austenita retenida en cantidades suficientes para producir mejores propiedades mecánicas, manteniendo su formabilidad. Debido a estas propiedades estos aceros facilitan la absorción de energía durante el impacto y garantizan una mayor seguridad [26, 27]. En la figura 8 se comparan los aceros AHSS respecto a los HSS en función del alargamiento a la rotura y la resistencia a la tracción.

Los aceros HSS se dividen en tres generaciones. La primera incluye grados de aceros ya desarrollados y de gran aplicación en la industria automotriz. A esta generación pertenecen cuatro tipos: aceros de fase dual (DP), aceros de fase compleja (CP), aceros de plasticidad inducida por transformación (TRIP), y aceros martensíticos (MS).

La segunda generación incluye los grados de aceros más nuevos desarrollados y cuya aplicación está siendo objeto de estudio. Está integrada por: aceros de plasticidad inducida por maclado (TWIP), aceros livianos con plasticidad inducida (L-IP), y aceros austeníticos (AUST-SS).

Actualmente, se está investigando la posibilidad de desarrollar una tercera generación de aceros avanzados de alta resistencia que se ubicarían en la zona intermedia entre las dos generaciones mencionadas.

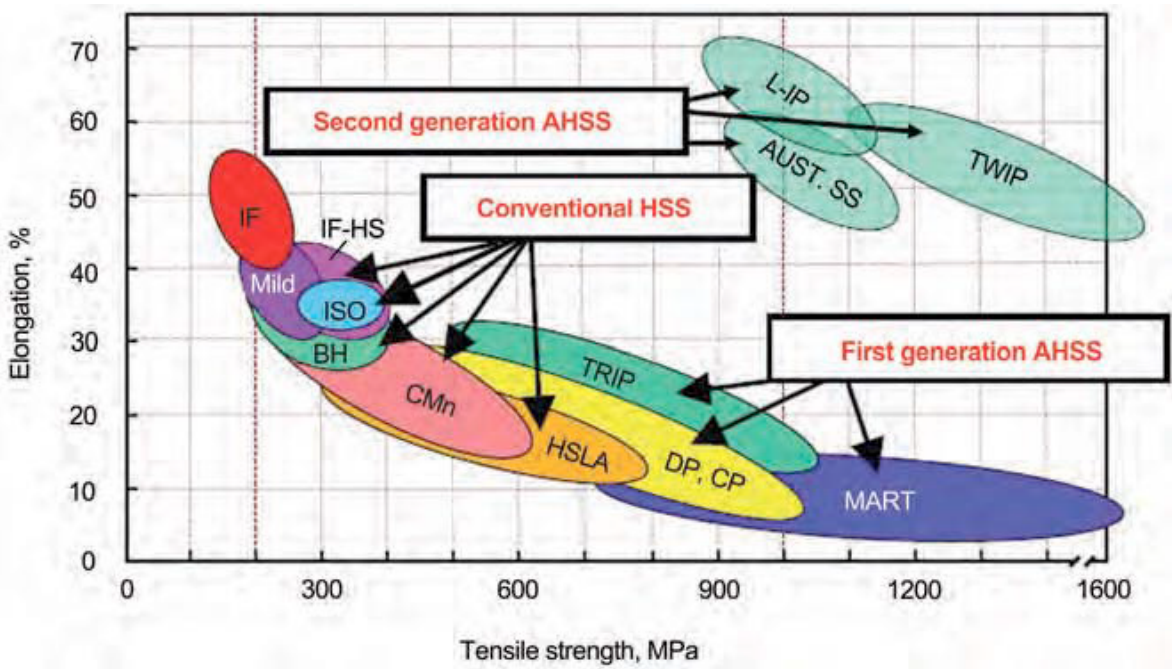


Figura 8. Ubicación de las diferentes generaciones de aceros de alta resistencia en el espacio resistencia-ductilidad (De R.H. Wagoner, Advanced High Strength Steel Workshop, 2006, Arlington, VA) [28]

Las principales características de los aceros avanzados de alta resistencia son:

- **Aceros de fase dual (Dual Phase Steels).** Su microestructura está formada por una matriz de ferrita blanda e islas discretas de martensita. La combinación de fases dura y blanda da por resultado una excelente combinación de resistencia y ductilidad. Los distintos grados de resistencia de estos aceros se consiguen aumentando la proporción de islas de martensita y las características mecánicas de esta última [29].

- **Aceros de fase compleja** (*Complex Phase Steels*). Tienen una microestructura mixta, con una matriz de ferrita/bainita que contiene en su seno partículas de martensita, austenita retenida y perlita. Es esencial obtener un grano muy fino, para lo cual se utilizan elementos de aleación tales como titanio y niobio, que retardan la recrystalización.
- **Aceros de plasticidad inducida por transformación** (*Transformation Induced Plasticity Steels*). Estos aceros tienen una estructura multifásica, con una matriz blanda de ferrita embebida con fases duras. La matriz contiene una gran cantidad de austenita retenida (más del 5%), más algo de martensita y bainita. Los aceros TRIP tienen un alto contenido de carbono para estabilizar la austenita metaestable y se agrega a menudo silicio y/o aluminio para acelerar la formación de ferrita/bainita y frenar la de carburo. Los factores microestructurales que afectan las propiedades mecánicas de estos aceros son: la fracción volumétrica de la martensita, el diámetro de las islas de martensita, la morfología y tamaño de paquetes de la bainita [30]. El nombre de estos aceros se debe a que, durante la deformación plástica, la austenita se transforma en martensita y esto endurece al acero, especialmente en presencia de esfuerzos dinámicos tales como impacto.
- **Aceros martensíticos** (*Martensitic Steels*). Prácticamente toda la austenita es convertida en martensita en estos aceros. Esta matriz martensítica contiene una pequeña cantidad de fases de ferrita y/o bainita.

Los aceros avanzados de segunda generación exhiben características destacadas de alta resistencia y elevada ductilidad. En general, tienen una estructura austenítica. El elevado costo de su producción dificulta por el momento su introducción en la fabricación industrial de piezas.

4. Procesos termo mecánicos involucrados en el desarrollo de los aceros modernos

Los aceros avanzados de alta resistencia se producen mediante procesos controlados de laminación. Las etapas más importantes en estos procesos son:

Calentamiento a temperaturas intercríticas. Se puede aplicar tanto en el recalentamiento del material para la laminación en caliente como durante el recocido continuo posterior a la deformación en frío y tratamiento de recubrimiento superficial. Las temperaturas alcanzadas en estas etapas pueden ser de austenización total o intercríticas. En este último caso, la composición de las fases y su proporción presentes en la microestructura se pueden controlar variando la temperatura y el tiempo.

po del tratamiento térmico. Para obtener los resultados deseados, se debe ajustar simultáneamente la composición química del acero. En la figura 9 se muestra el fundamento metalúrgico de cuanto antecede.

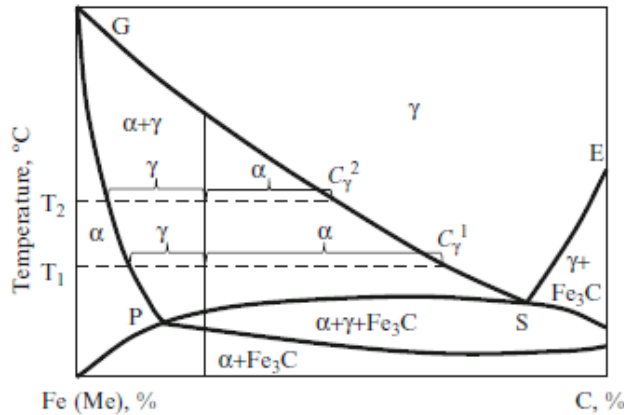


Figura 9. Diagrama pseudobinario Fe(M)-C [21]

Control del enfriamiento de la austenita. Se regula el proceso de enfriamiento con el fin de lograr las transformaciones de fase deseadas. En la figura 10 se muestran tratamientos de enfriamiento utilizados para fabricar aceros avanzados de alta resistencia.

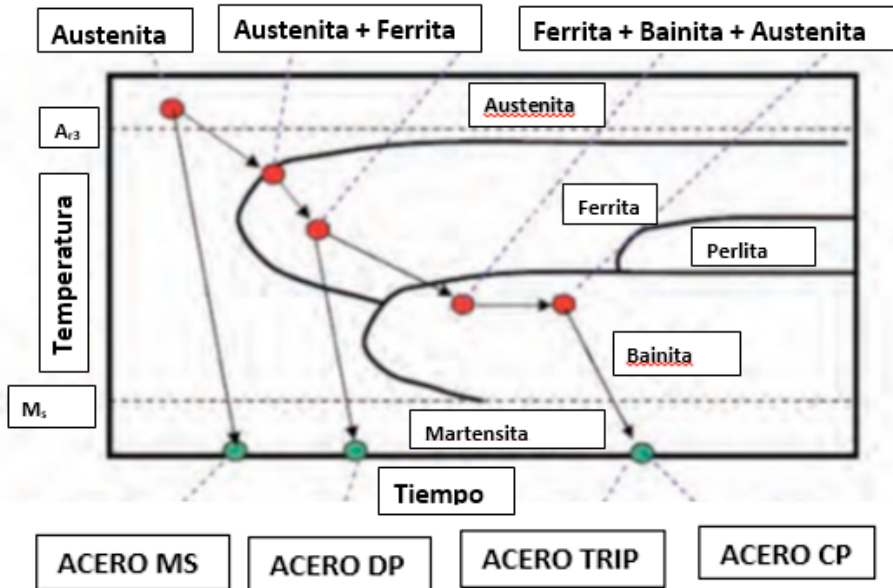


Figura 10. Esquemas de enfriamiento y desarrollo de microestructuras (De Bhat S.P., *Advances in High Strength Steels for Automotive Applications*, ArcelorMittal presentation at Great Designs in Steel Seminar, April 9, 2008 (livonia, MI) [5] (Modificada)

Referencias

1. Roberts, William L., *Hot Rolling of Steel Manufacturing Engineering and Materials Processing*, CRC Press, 1983. Ebook. ISBN13: 9780585157696.
2. Iurman L., *Trabajado mecánico de los metales*, ILAFA, 1986.
3. Taylor, B., *Formability Testing of Sheet Metals*, ASM Handbook Vol. 14, *Forming and Forging*, ASM International, 1993, pp.1930-1984.
4. Mazini, N.E., Iurman, L., Saenz Lopez, A.R., Lucaioli, A.O. y J.M. Blanco, *Parámetros mecánicos que inciden en la estampabilidad de chapas metálicas*, Seminario organizado por el Instituto Latinoamericano del Fierro y del Acero (ILAFA) sobre *La Calidad de los Productos Laminados en América Latina*, Santiago de Chile. 1973.
5. Demeri, Mahmoud Y., *Advanced High Strength Steels- Science, Technology and Applications*, ASM International, 2013, ISBN-13: 978-1-62708-005-8.
6. Ray, R. K., Jonas, J. J., and Hook, R. E., *Cold rolling and annealing textures in low-carbon and extra low-carbon steels*, International Materials Reviews, 1994, Volume 39, Number 4, pp. 129-172.
7. Cabrera Marrero, José María, Prado Pozuelo, José Manuel, *Aproximación mecánico microestructural a la deformación en caliente de aceros*, Aceros Estructurales: Procesamiento, Manufactura y Propiedades, M.H. Staia y J.M Cabrera (Editores), CYTED, Barcelona 2003, pp. 110-145.
8. Jonas, J.J., Mc Queen, H.J., *Recovery and Recrystallization During High Temperature Deformation*, Mise en forme des métaux et alliages. Édition du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 1976, pp. 99-143.
9. Ginzburg, V.B., *Fundamentals of Flat Rolling Manufacturing*, CRC Press, Ebook ISBN 13: 9780824788940, 2000.
10. Guthrie, R.I.L. and Jonas, J.J., *Steel Processing Technology*, ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys, 1993, pp. 181-210.
11. Lenard, J.G., *Primer on Flat Rolling*, Elsevier, 2007. ISBN 978-0-08-045319-4.
12. Bleck, W., *Metallurgical Effects During Hot Strip Rolling*, Curso “Cold Rolling Process and Technology Course”, IAS, Buenos Aires, 2001.
13. J. M. Rodríguez Ibabe, “Curso sobre Tratamientos termomecánicos y microaleación”, CEIT y TECNUN (Univ. Navarra) – San Nicolás (Argentina), 6 de noviembre de 2006.
14. Zuliani J., *Metalurgia de los procesos de laminación*, Instituto Argentino de Siderurgia, Publicación BLM 029, 1988.
15. Tanaka T., *Controlled rolling of steel plate and strip*, International Metals Reviews, 1981, N° 4, pp. 185-212.

16. De Ardo, A.J. *Metallurgical basis for thermomechanical processing of microalloyed steels*, Ironmaking and Steelmaking 2001 Vol. 28 N° 2, pp 138-144.
17. Ray, R.K. and Jonas, J.J., *Transformation textures in steels*, International Materials Reviews, 1990, Vol. 35 N° 1, pp. 1-36.
18. Rivas, A. y Millán, J.C., *Metalurgia de los aceros calmados al aluminio*, Aceros Estructurales: Procesamiento, Manufactura y Propiedades, M.H. Staia y J.M Cabrera (Editores), CYTED, Barcelona 2003, pp. 171-198.
19. Artigas, A., Castro F., Houbaert Y., Colás, R., Barra, F. y Monsalve A., *Estudio de las componentes de texturas en aceros Dual Phase obtenidos por laminación en caliente*, CONAMET/SAM 2008.
20. Krauss, G., *Steels. Processing, Structure and Performance*, ASM International 2005.
21. Nina Fonstein, *Advanced High Strength Sheet Steels- Physical Metallurgy, Design, Processing and Properties*, Springer, 2015, ISBN 978-3-319-19165-2.
22. Carrie M. Tamarelli, *AHSS 101: The Evolving Use of Advanced High-Strength Steels for Automotive Applications*, Materials Science 3 and Engineering, University of Michigan, 2011.
23. Campillo, B., Albarrán, J.L. y Martínez L., *Estudio de los aceros microaleados para barras de refuerzo y tubería*, Aceros Estructurales: Procesamiento, Manufactura y Propiedades, M.H. Staia y J.M Cabrera (Editores), CYTED, Barcelona 2003, pp. 199-235.
24. Sperle, J-O., Olsson, K., *High Strength and Ultra High Strength Steels for Weight Reduction in Structural and Safety Related Applications*, High Strength Steels for Automotive Industry, AIME, Baltimore, USA, 1994.
25. Kwon, O., Lee, K.Y., Kim, G.S., Chin, K.G., *New Trends in Advanced High Strength Steel Development for Automotive Application*, Materials Science Forum, Vols. 638-642, pp. 136-141, 2010.
26. Galán, J., Samek, L., Verleysen, P., Verbeken, K. and Houbaert, Y., *Advanced High strength steels for automotive industry*, Revista de Metalurgia, 48 (2), marzo-abril 2012, ISSN 1988-4222, doi: 10.3989/revmetalm.1158, pp.118-131.
27. Senuma, T., *Physical Metallurgy of Modern High Strength Steel Sheets*, ISIJ International, Vol 41 (2001), N° 6, pp. 520-532.
28. Wagoner, R.H., *Advanced High Strength Steel Workshop*, 2006, Arlington, (VA), sponsored by the National Science Foundation and the Auto/Steel Partnership.
29. Schwindt, C.D., Bertinetti, M.A., Iurman, L., Rossit, C.A., Signorelli, J.W., *Numerical Study of the Effect of Martensite Plasticity of a Dual-Phase Steel Sheet*, International Journal of Material Forming, DOI 10.1007/s12289-015-1236-9, Springer-Verlag France 2015.
30. Zrník, J., Mamuzić, I., Dobatkin, S.V., *Recent Progress in High Strength Low Carbon Steels*, METABK 45 (4) 323-331 (2006), ISSN 0543-5846.

Procesos de solidificación rápida y sus perspectivas

V.A. Aranda^{1,2,3}, I.A. Figueroa^{2*}, G.A. Lara-Rodríguez²

¹ *Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04510, México*

² *Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04510, México*

³ *Facultad de Ingeniería*

* *iafigueroa@unam.mx*

Introducción

El rápido progreso de la tecnología durante los últimos 50 o 60 años y las demandas futuras han puesto tremenda presión en la Ciencia de Materiales para el desarrollo de nuevos y mejores componentes, que tengan alta resistencia o una rigidez mejorada y de ser posible que estos componentes puedan ser usados a temperaturas mucho más altas y en ambientes mucho más agresivos. Estas demandas tienen como resultado el diseño y desarrollo de materiales avanzados que son: resistentes, rígidos, ligeros y que también puedan ser usados a elevadas temperaturas como los materiales ya existentes [1].

En el año 1960 el profesor Duwez, junto a un grupo de investigadores, inventaron un método para preparar aleaciones metálicas vítreas por enfriamiento directo desde el estado líquido. Esto con el objetivo de lograr velocidades extremas de enfriamiento en aleaciones (desde el estado líquido), con la finalidad de prevenir la separación de dos fases en sistemas de aleaciones binarias en las cuales, de acuerdo con las ya aceptadas reglas de Hume–Rothery, los dos metales deberían formar una serie completa de soluciones sólidas. Subsecuentemente, se desarrollaron diferentes procesos, entre los más importantes fueron el Taylor *wire process*, Leghorn y Kavesh. Pero no fue sino hasta 1971 cuando Ohnaka y colaboradores [2] comenzaron a utilizar un método con el principio de *melt spinning*, para la producción continua y directa de

cintas. Esta técnica involucra la inyección de un “jet” o hilo líquido sobre un sustrato, que por lo general es un disco de Cu, el cual se encuentra girando a gran velocidad y de esta forma la aleación inyectada solidifica rápidamente.

La naturaleza de la solidificación rápida hace que estos materiales estén libres de defectos característicos de los materiales cristalinos, tales como dislocaciones, límites de grano y segregaciones, dando como resultado, para ciertas aleaciones, resistencias de cedencia mayores a los 3.3 GPa [3,4]

Actualmente la producción de compuestos mediante solidificación rápida posee ventajas muy atractivas como son: (a) refinamiento de grano, de tal manera que cualquier segregación en composición ocurre solo a través de distancias muy cortas para lograr la uniformidad, el potencial de extender la solubilidad sólida de elementos ternarios más allá de las composiciones de equilibrio, así como también, (b) la posibilidad de eliminar operaciones de maquinado y acabado sobre piezas terminadas y así obtener piezas con dimensiones cercanas o idénticas a las requeridas.

Las perspectivas del futuro desarrollo de estas aleaciones producidas por solidificación rápida incluyen el mejoramiento de la ductilidad a temperatura ambiente, la resistencia a elevada temperatura, desarrollo de procedimientos de soldadura y métodos para fabricación de componentes.

1. Solidificación

El término solidificación simplemente significa la formación de un sólido, por lo que el material o los materiales de origen pueden ser gaseosos (vapor) o líquidos (por ejemplo, fundidos). Por lo tanto, la solidificación puede implicar una deposición continua o discontinua con o sin una reacción química o el paso de un frente de solidificación a través de un volumen de metal fundido [5].

Cuando un metal puro solidifica bajo condiciones cercanas al equilibrio, toda la masa se cristaliza a una misma temperatura, conocida como temperatura de solidificación (T_f), que es constante y que se mantiene constante mientras se libera todo el calor latente de transformación, una vez que el metal ha solidificado ocurre el enfriamiento. Sin embargo, cuando el metal puro considerado anteriormente se solidifica bajo condiciones de no equilibrio, los cristales sólidos no se forman a la temperatura de solidificación, sino que ocurre a una temperatura T menor que T_f lo que implica el requerimiento de un subenfriamiento cinético [6]:

$$\Delta T_k = T_f - T \dots \dots (Ec.01)$$

Donde ΔT_k es el subenfriamiento, T_f es la temperatura de solidificación y T es la temperatura de análisis.

Una vez producida la nucleación del sólido, cuando hay suficiente cantidad de sólido, se produce la liberación de una cantidad apreciable del calor latente de transformación, lo que conduce a un aumento en la temperatura del sistema, cercana a la del equilibrio de solidificación, T_f , y aquí permanece constante, hasta que toda la masa líquida haya solidificado. Este fenómeno de aumento de temperatura desde el inicio de la solidificación se denomina “*recalescencia*” (figura 1).

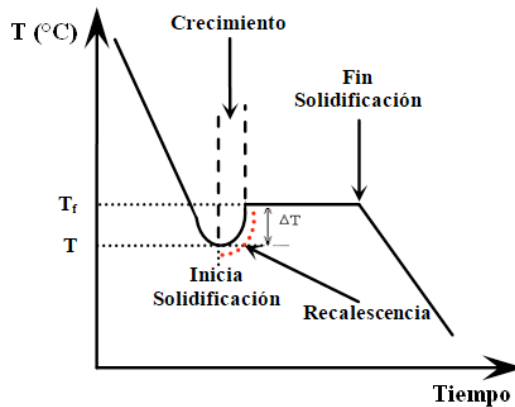


Figura 1. Curva de enfriamiento que muestra las zonas de interés de análisis

Para conocer el tipo de crecimiento de la intercara líquido-sólido, el análisis teórico tiene sus fundamentos en criterios de estabilidad heurísticos. Uno de estos criterios menciona que la interfaz en su crecimiento adquiere una morfología para crecer a una velocidad máxima o para crecer bajo condiciones de un mínimo subenfriamiento, para las aleaciones, la intercara líquido-sólido normalmente es inestable; únicamente se produce intercara estable en casos especiales de solidificación columnar en metales puros. En sustancias puras, la estabilidad de las intercaras depende de la dirección del flujo calórico [7].

De acuerdo con el criterio de subenfriamiento, se producirá crecimiento planar (figura 2-A) de la intercara para producir homogeneidad microestructural cuando las condiciones de crecimiento son en estado estacionario. El crecimiento celular (figura 2-B) surge cuando un pronunciado gradiente de soluto, causado por la distribución en equilibrio de átomos de soluto y de solvente, crea una acumulación de soluto delante de la interfaz planar, que tiende a desestabilizar ese frente, para

iniciar la presencia de subenfriamiento constitucional. Finalmente, el crecimiento dendrítico (figura 2-C) surge cuando se forman celdas regulares que crecen relativamente a bajas velocidades, su dirección de crecimiento es perpendicular a la interfaz líquido-sólido, independiente de la estructura cristalina. Sin embargo, cuando se incrementa la velocidad de crecimiento, los efectos metalográficos empiezan a ejercer influencia y la dirección de crecimiento celular se desvía hacia direcciones metalográficas preferenciales [8].

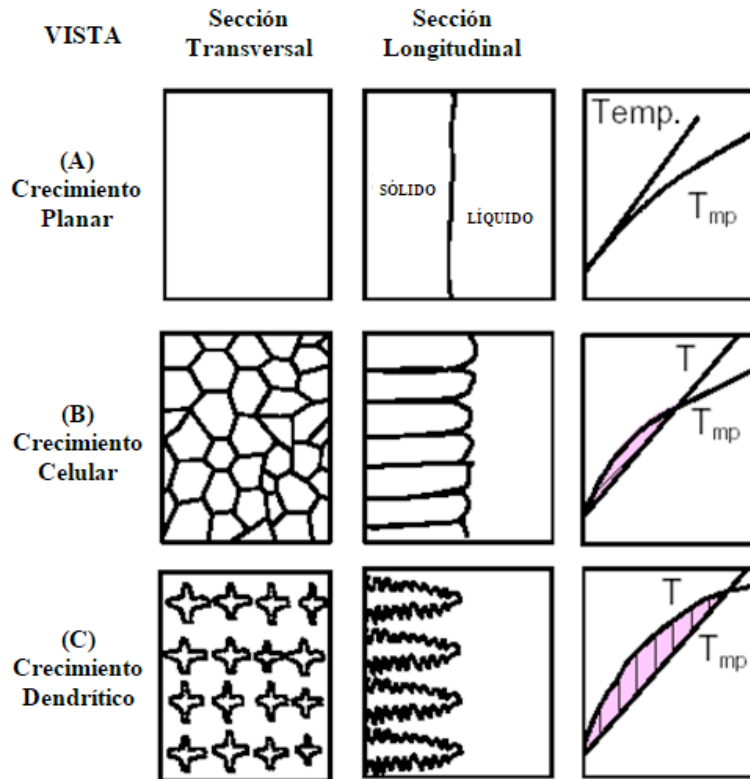


Figura 2. Esquema de los crecimientos comunes en solidificación convencional [6,8]

2. Solidificación rápida

La solidificación rápida está definida en la literatura científica como la extracción rápida de energía térmica que incluye un sobrecalentamiento y un calor latente durante la transición del estado líquido a altas temperaturas hasta el material sólido a temperatura ambiente. La rápida extracción de calor se lleva a cabo a subenfriamientos por arriba de 100 °C o más, antes del inicio de la solidificación. Lo anterior

en comparación de los pocos grados obtenidos por coladas convencionales, es decir, de 1 °C o menos por segundo [4,5]

Para que un proceso sea considerado de solidificación rápida, la velocidad de enfriamiento deberá estar en el orden mayor a 10³ K/s, aunque enfriamientos de 10² K/s también presentan algunas microestructuras de solidificación rápida [5]. Estos procesos son tratados como una nueva ruta para producir materiales con fases metaestables y precipitados extremadamente finos (tabla 1).

La extracción rápida de energía térmica que se produce durante la solidificación rápida permite grandes desviaciones del equilibrio. Esto ofrece, a su vez, ventajas sobresalientes como: (a) una extensión de solubilidad en estado sólido, formación de fases metaestables y fuera del equilibrio, (b) una reducción en la segregación de fases, (c) la retención de una estructura cristalina desordenada en materiales habitualmente ordenados, (d) compuestos intermetálicos. Finalmente, otros cambios intrínsecos de refinamiento como el tamaño y la forma de los granos, así como la ubicación de las fases obtenidas [3,4]

Tabla 1. Velocidades de enfriamiento y tamaños de grano asociados a varios procesos de solidificación [5]

Velocidad de solidificación (K s ⁻¹)	Designación	Procesos	Caracterización del sólido	
			Límite de espesor	Tamaño de grano
A. Procesamiento por solidificación normal				
10 ⁻⁶ - 10 ⁻³	Muy baja	Lingotes y grandes fundiciones en arena	6 m	0.5 - 5.0 mm (500 - 5000 μm)
10 ⁻³ - 10 ⁰	Baja	Lingotes y fundiciones estándar	0.2 - 6 m	50 - 500 μm
10 ⁰ - 10 ³	Media	Tiras finas, fundición a presión y atomización normal	6 - 20 mm	5 - 50 μm
B. Procesamiento por solidificación normal rápida				
10 ³ - 10 ⁶	Alta	Atomización de polvos finos, extracción de líquido (melt extrusión y melt extraction)	0.2 - 6 mm	0.5 - 5.0 μm
10 ⁶ - 10 ⁹	Ultra alta-alta	Deposición de aerosol, Láser	6 - 200 μm	0.05 - 0.5 μm

En la práctica, hay métodos o formas que se han desarrollado para producir una solidificación a alta velocidad, en la figura 3 se muestra la clasificación de los procesos de solidificación rápida. En esta imagen se pueden apreciar las diferentes rutas de solidificación y enfriamiento rápidos, estos se catalogan en tres métodos: (1) por pulverización, (2) por enfriamiento y (3) por superficie.

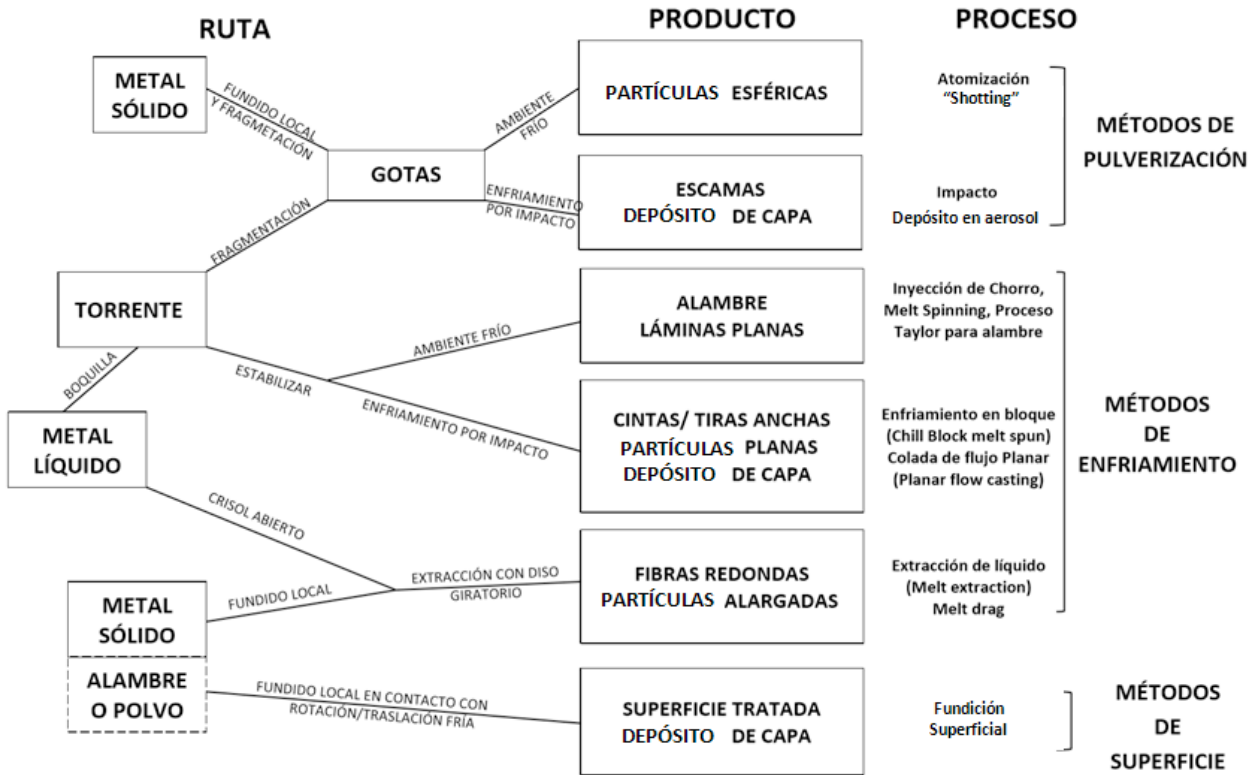


Figura 3. Rutas de producción para la solidificación rápida de metal fundido y sus productos [4]

El procesamiento de la solidificación rápida ofrece una vía para eludir algunos de los problemas asociados con los procesos convencionales de tratamiento de metales y sus aleaciones, esto abre un nuevo campo para el desarrollo de materiales. Los problemas incluyen la contracción durante la solidificación, grietas microscópicas y la tendencia de las heterogeneidades "locales" en la microestructura, pero no se limitan a la segregación a niveles macroscópicos y microscópicos.

Los procesos de solidificación rápida se pueden clasificar en función de [5]:

- Los productos resultantes (por ejemplo, la producción por técnica de polvos)
- La microestructura resultante (grano y tamaño de partícula)
- La velocidad de enfriamiento se mide generalmente por el espaciamiento del brazo dendrítico secundario (SDAS)

La solidificación rápida permite obtener materiales metálicos vítreos (vidrios), estos materiales surgieron por primera vez mediante depositación de vapor o por reacción química, incluso se podían obtener por la técnica de “electroless”; el momento exacto en que se les dio el nombre de vítreos no es muy claro, pero el primer claro reconocimiento de que se estaba produciendo un metal en forma amorfa provino del trabajo de Buckel y Hilsch (1952), quienes trabajaron con estaño depositado a partir del vapor a temperaturas muy bajas (helio líquido). Los metalúrgicos no estaban familiarizados con este trabajo y fue una sorpresa considerable para muchos de ellos cuando los primeros experimentos de Duwez mostraron que algunas aleaciones podrían enfriarse rápidamente en un estado vítreo. El término vítreo parece más apropiado ya que enfatiza que el material se formó directamente del líquido y puede que no necesariamente tenga la misma estructura que los sólidos amorfos preparados por otros métodos [1,9].

Tabla 2. Clasificación de la materia condensada [6]

Materia condensada	Rango de temperatura	Condición térmica	Configuración atómica
Líquido	$T > T_f$	Estable	Desordenado
Sólido - cristal	$T > T_s$	Estable	Ordenado
Sólido - amorfo (vidrio)	$T > T_g$	Metaestable	Desordenado

2.1. Técnicas de solidificación rápida

Actualmente existen diversos métodos y/o técnicas que se han desarrollado para producir altas velocidades de solidificación. Un sistema simple de clasificación de los procesos rápidos de solidificación es esencialmente dividirlos de la siguiente manera [4]

- a. Los métodos de pulverizado que involucran la fragmentación o la atomización del metal líquido en un torrente de gotas.

- b. Colada del metal líquido (usualmente los métodos de enfriamiento rápido, pero no siempre, involucran estabilización en lugar de fragmentación de una corriente de metal líquido).
- c. Técnicas *in situ* de fundición y solidificación rápida que tiene lugar en la superficie del disipador de calor, que puede ser el mismo material que el que se solidifica rápidamente.

Las siguientes técnicas se utilizan para producir aleaciones por solidificación rápida [6]:

- “*Melt spinning*”, “*strip casting*” o extracción por fusión, producen cintas, láminas o fibras delgadas de aproximadamente 25–100 μm .
- Atomización, produce polvo de aproximadamente 10– 200 μm .
- Fundición direccional y re-solidificación, produce capas superficiales delgadas.
- Por lo antes mencionado, a continuación, se citan los principios de algunas de las técnicas de solidificación rápida.

a. Atomización

El objetivo principal es desestabilizar una película líquida delgada o un jet, al mismo tiempo, producir una dispersión fina de gotitas que tengan un buen contacto térmico con el disipador de calor (generalmente un fluido más frío). Un esquema de esta técnica se muestra en la figura 4. Todas las técnicas de atomización comienzan desde *as-cast* (ya sea fundido o no) y terminan con una colección de partículas finas. Esta es la característica subyacente de todos los procesos de atomización.

En este proceso se encontró que la separación dendrítica y laminar varía enormemente dentro de una partícula, probablemente, en razón de la diferencia en la velocidad de crecimiento del sólido en la partícula, debido a la recalcificación. Por lo tanto, se debe tener cuidado al estimar la velocidad de enfriamiento a partir de las relaciones convencionales entre espaciado y rapidez de enfriamiento [2].

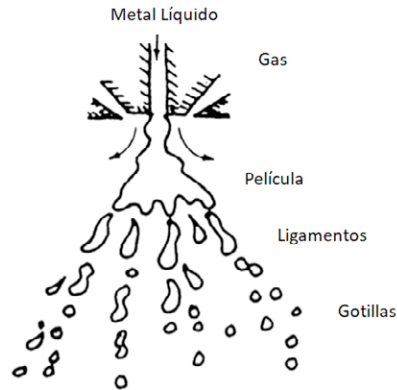


Figura 4. Representación esquemática del proceso de atomización [4]

La energía proporcionada por el impacto entre partículas durante el flujo de fluidos turbulento es probable que proporcione suficiente energía para que la nucleación se catalice. Por lo tanto, una forma viable de promover la homogeneidad microestructural y minimizar el engrosamiento estructural es mantener una alta velocidad de enfriamiento antes de la solidificación, durante la solidificación y, finalmente, después de la solidificación. Esto se logra fácilmente durante la atomización, donde las altas velocidades de crecimiento interfacial (que van de 0.5 a 3.5 m/s), y el refinamiento microestructural resultante se mantienen como resultado de las influencias conjuntas e interactivas de partículas que tienen una gran relación superficie-volumen [4].

b. Melt-Spinning

Este método es comúnmente el más utilizado en la actualidad para producir cintas (figura 5). De hecho, el desarrollo de esta técnica ha sido principalmente responsable del progreso acelerado de la tecnología de la solidificación rápida desde la década de los setenta. El método de enfriamiento requiere de estabilización de la fuente de metal fundido, de modo que se forme un producto relativamente continuo. Por lo tanto, para este proceso se requiere un metal líquido continuo para ser enfriado en una rueda giratoria de alta velocidad; la cantidad de metal fundido es inyectada a través de un orificio en la parte inferior del crisol por una sobrepresión de gas inerte para formar una corriente continua del líquido. Para este proceso la masa inyectada de metal líquido choca con un sustrato en rotación para producir una cinta plana.

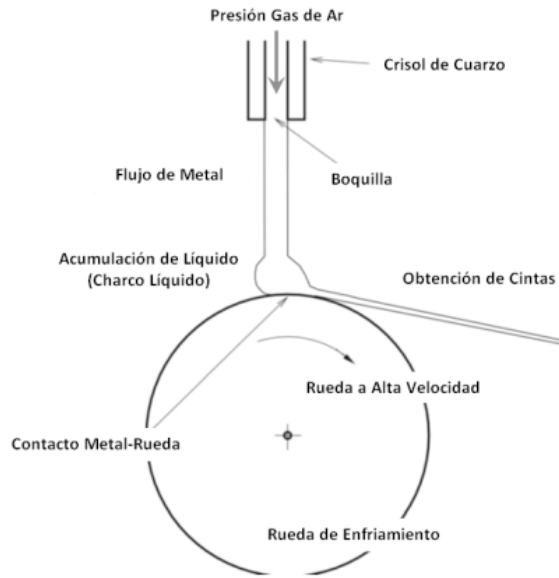


Figura 5. Esquema del fenómeno que se lleva a cabo dentro de la cámara del “*melt-spinner*” [1]

La cámara donde se lleva a cabo tanto la fusión, como la solidificación puede encontrarse bajo una atmósfera con un gas inerte, comúnmente argón o helio de alta pureza, dependiendo de las características físicas de la carga por tratar. Los materiales susceptibles a la oxidación son trabajados en atmósferas con gas inerte, lo cual no solo reduce la oxidación, sino que provee mejores características de textura en la superficie y definición de bordes de las cintas.

El compactado es un proceso mecánico con el cual se busca consolidar un material que presenta buenas propiedades mecánicas pero que no cuenta con una geometría útil para su aplicación. Tal es el caso de las cintas producidas por *melt-spinning* los cuales son compactados de modo que la consolidación de sus constituyentes permita obtener una muestra cuya forma y dimensiones favorezcan la distribución homogénea de las propiedades mecánicas, además de provocar un grado de endurecimiento por deformación [1,4,10].

c. Colada por succión “Suction Casting”

Este es un proceso para síntesis de vidrios metálicos en bulto. El principio involucrado en este método es aspirar la aleación fundida en una cavidad de molde/troquel utilizando un diferencial de presión entre la cámara de fusión y la cámara de succión [1].

En la figura 6 se ilustra el proceso de colada por succión dentro del horno de arco eléctrico (HAE). El sistema consiste en dos cámaras, la cámara superior en la que la aleación está fundida y una cámara baja en donde se llevará a cabo la colada dentro de un molde de cobre (Cu). Las dos cámaras están conectadas mediante un orificio cuyo tamaño es aproximadamente de 2 mm de diámetro y en algunos casos es tan grande como de 30 mm. La base del molde está conectada a una bomba de vacío que, cuando se libera, causa una diferencia de presiones. Esto se logra al retirar el pistón que separa la cámara de succión y la cámara de fundición, la diferencia de presión entre estas dos cámaras permite que el metal fundido se succione dentro de la cámara y luego se solidifique dentro de un molde permanente de Cu.

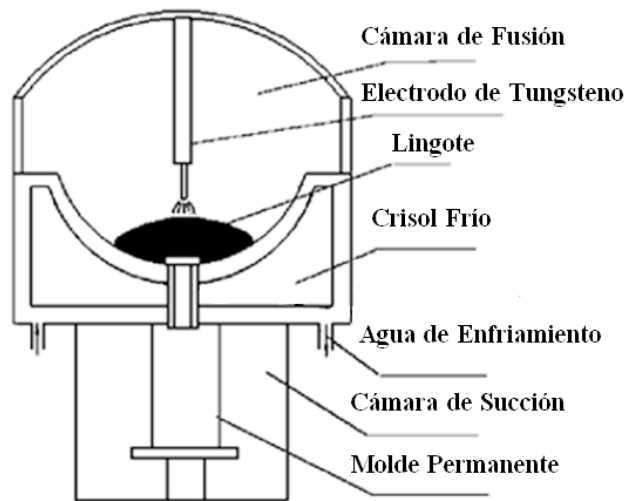


Figura 6. Muestra esquemática del proceso colada dentro del HAE, para llevar a cabo “suction casting” [1]

En la figura 7a se muestra el horno de arco eléctrico, dentro del horno se coloca un plato de Cu donde se lleva a cabo la fundición de la aleación. Posteriormente, se coloca un dado de Cu (figura 7c) dentro de la bobina de enfriamiento (figura 7b) y a su vez esta se coloca por debajo del plato de Cu que va dentro del horno de arco eléctrico. Para realizar la colada por succión, se requiere que la cámara se divida en dos secciones importantes: (a) La cámara superior (fusión) contiene conexiones para las bombas de vacío, el gas inerte (Ar), medidores de vacío y el electrodo de tungsteno y (b) la cámara baja (succión) consta de un sistema de enfriamiento, llevado a cabo por el dado de Cu (figura 7c). El dado de Cu tiene conexiones de agua por dentro y fuera, para poder permitir el enfriamiento de la muestra. De este dado se obtienen piezas cilíndricas de 2 a 10 mm de diámetro y hasta 50 mm de largo.

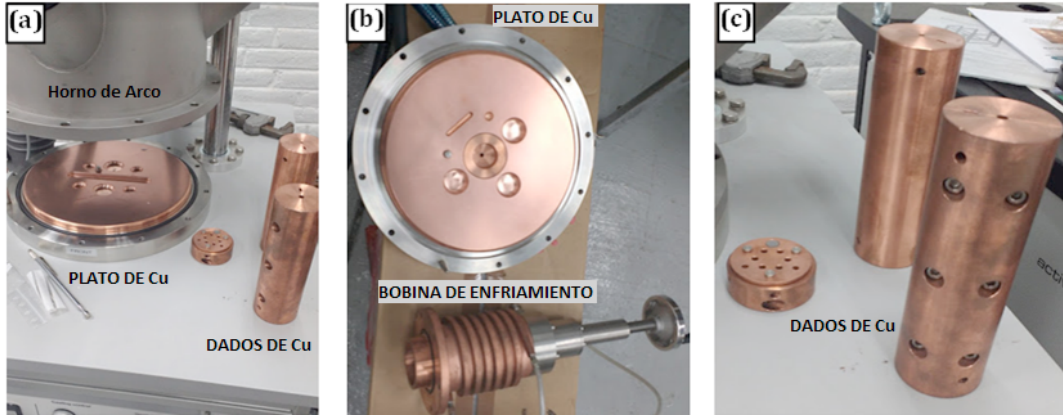


Figura 7. Accesorios para *suction casting*.
 (a) Horno de arco eléctrico abierto,
 (b) Plato de Cu y bobina de enfriamiento
 (c) Dados de Cu

Por otro lado, la técnica referida como “*drop casting*” es un método en donde la aleación cae dentro del molde metálico, en lugar de succionar a través de una diferencia de presión. “*Drop casting*” es usada típicamente en proceso de materiales donde los diámetros son mayores a 6 mm, mientras que en colada por succión es usada para colada de materiales con diámetros menores a 6mm (figura 8).

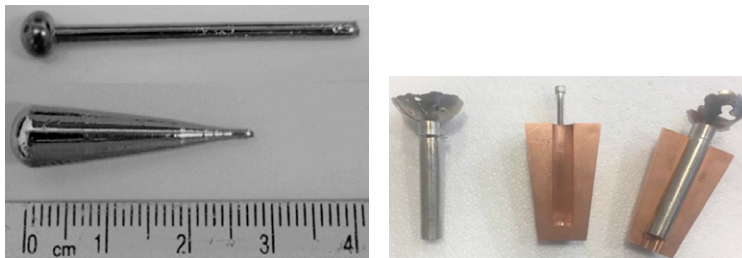


Figura 8. Piezas obtenidas por colada por succión

3. Áreas de investigación

3.1. Fabricación de aleaciones cristalinas

La fabricación de estas aleaciones radica en la importancia del refinamiento microestructural, ya que se conoce que a medida que el grano y/o dendrita disminuye de tamaño (figura 9), este obtiene mayor resistencia mecánica, incrementando el módulo, la dureza y la resistencia al desgaste de las aleaciones. Otra de las condiciones que se mencionaron con anterioridad de la solidificación, se enfoca en la segre-

gación de las aleaciones, ya que, por métodos de solidificación rápida, esta tiende a reducirse considerablemente, disminuyendo la anisotropía mecánica de las piezas. Finalmente, la solidificación rápida permite la formación de fases metaestables que en un proceso de solidificación convencional difícilmente pueden ser alcanzadas. La presencia de intermetálicos en la aleación no es del todo negativa, ya que en procesos de solidificación rápida favorece la esferoidización de estos compuestos haciendo que el material sea más dúctil y tenaz [10].

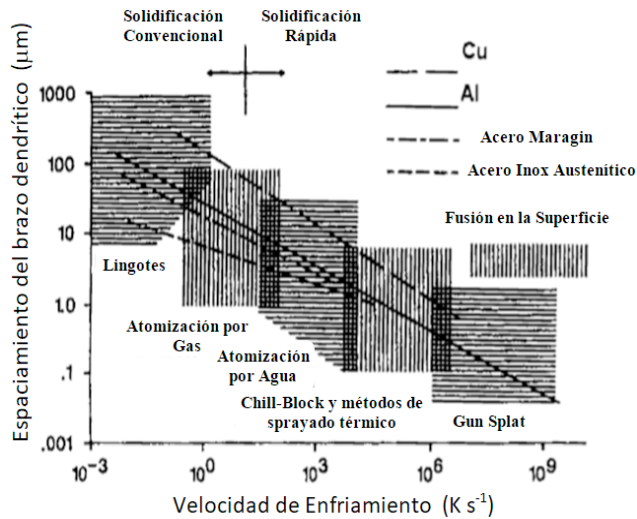


Figura 9. Dependencia del espaciamiento interdendrítico secundario (SDAS) sobre la velocidad de enfriamiento para varias aleaciones [4]

3.2. Aleaciones de alta entropía (*High entropy alloys* “HEA”)

En el último siglo, el progreso y la evolución han llevado a la invención de aleaciones especiales, como los aceros inoxidables, los aceros de alta velocidad y las superaleaciones. Aunque las aleaciones compuestas de varios elementos tienen una entropía de mezcla más alta que los metales puros, la mejora en las propiedades se debe principalmente a la mezcla de entalpía que permite la adición de elementos de aleación adecuados para aumentar las propiedades físicas y/o químicas. Recientemente, se han introducido composiciones más complejas con mayores entropías de mezcla. Tales composiciones complejas no garantizan necesariamente una estructura y microestructura compleja que va acompañada de fragilidad en la aleación. Por el contrario, una entropía de mezcla significativamente mayor a partir de composiciones complejas podría simplificar la estructura y la microestructura e impartir propiedades atractivas a las aleaciones [11].

Para entender las HEA, se necesita tener conocimiento sobre la entropía de mezcla y la entropía de configuración de las aleaciones, que surge de la mezcla de componentes puros. De la termodinámica estadística, se obtiene la ecuación de Boltzmann, que calcula la entropía de la configuración del sistema:

$$\Delta S_{conf} = k_B \ln w \dots \dots \text{(Ec. 02)}$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann y w es el número de formas en que la energía disponible se puede mezclar o compartir entre las partículas en el sistema. Para una solución sólida aleatoria de n-componentes, en la que el componente i tiene una fracción molar X_i , su entropía de configuración ideal por mol es:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \dots \dots \text{(Ec. 03)}$$

Donde R es la constante de los gases [8.314 J K mol⁻¹] [11]. Si bien la entropía de mezcla total tiene cuatro contribuciones: configuración, vibración, dipolo magnético y aleatoriedad electrónica; la entropía de configuración es dominante sobre las otras tres contribuciones. Por lo tanto, la entropía de configuración a menudo representa la entropía de mezcla para evitar cálculos difíciles para determinar las otras tres contribuciones. La figura 10 enumera las entropías de configuración de las aleaciones equiatómicas en términos de la constante de gas “R”. La entropía de configuración aumenta a medida que se incrementa el número de elementos.

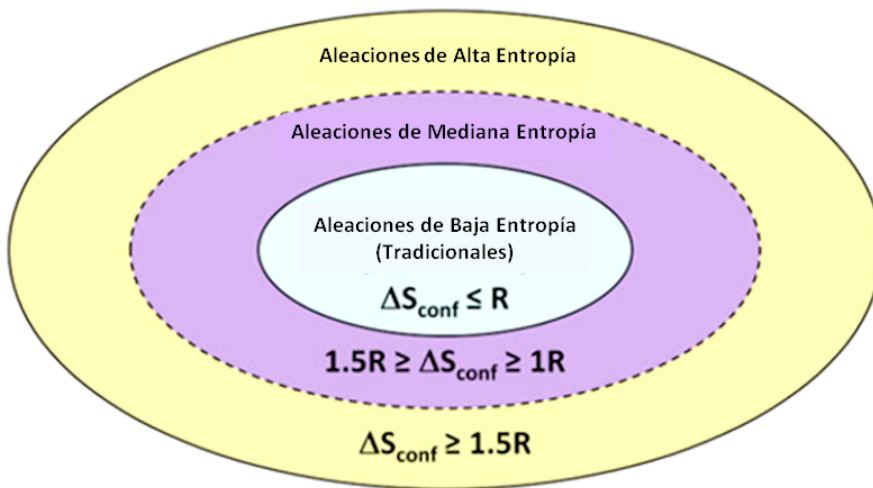


Figura 10. Tipos de aleaciones basadas en la entropía configuracional del sistema [11]

Las HEAs son esencialmente aleaciones de solución sólida que contienen múltiples elementos en una estructura de cristal simple. Las rutas de fabricación típicas para materiales tradicionales pueden aplicarse en estas aleaciones. Dependiendo de cómo se mezclen los elementos, los procesos se dividen en aleado mecánico en estado sólido y mezcla en estado gaseoso, la metalurgia de polvos, el recubrimiento, la solidificación rápida, los cristales individuales preparados con el método de Bridgman, el revestimiento láser y el *sputtering* de películas delgadas.

3.3. Aleaciones vítreas (vidrios metálicos)

Mientras que los polímeros líquidos y los silicatos se pueden convertir fácilmente en sólidos vítreos a velocidades de enfriamiento bajas, de alrededor de 1-10 K/s, los vidrios metálicos son productos relativamente nuevos para el ingenio científico. Estos materiales tienen una combinación interesante de propiedades tal como alta resistencia mecánica, buena estabilidad térmica, una región líquida sobre enfriada grande y un potencial para ser fácilmente maquinable.

Según Inoue, existen tres reglas empíricas para la formación de BMG (*Bulk Metallic Glasses*, por sus siglas en inglés) [6]:

- i. Sistemas de múltiples componentes que constan de más de tres elementos.
- ii. Diferencia significativa en las proporciones de tamaño atómico por encima de $\pm 12\%$ entre los tres elementos constituyentes principales.
- iii. Calores negativos de la mezcla entre los tres elementos constituyentes principales.

Esto significa que un mayor número de componentes en un sistema de aleación (figura 11) desestabiliza las fases cristalinas de la competencia que pueden formarse durante el enfriamiento. Así, aumenta la tendencia de cristalización de la masa fundida. Se afirma que las aleaciones que satisfacen las tres reglas empíricas tienen configuraciones atómicas en el estado líquido que son significativamente diferentes de las fases cristalinas correspondientes y que favorecen la formación del vidrio metálico en términos de termodinámica (energía libre), cinética (movilidad atómica) y de evolución microestructural [6,12].

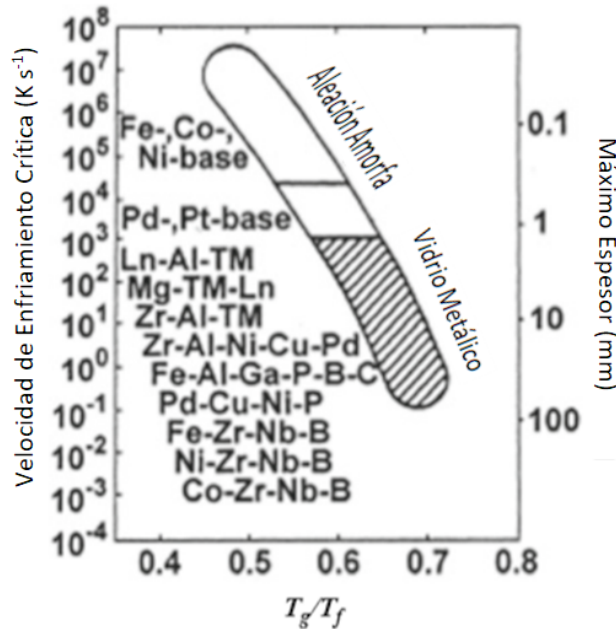


Figura 11. Relación entre la velocidad de enfriamiento crítica para la formación vítrea, con el espesor máximo de la muestra, reduciendo la temperatura de transición vítrea (T_g/T_f) para aleaciones vítreas en bulto [6]

4. Perspectivas para el futuro

Si analizamos históricamente los logros obtenidos por las diferentes técnicas de solidificación rápida, se puede observar que esta área del conocimiento tiene mucho campo por explorar. La concentración por parte de la comunidad científica durante la década de 1960 en una mayor exploración de los efectos constitucionales identificados por Duwez no excluyó por completo alguna atención a las aplicaciones [12].

Se ha utilizado la solidificación rápida para la generación de nuevas aleaciones ligeras de alto rendimiento, tanto para la resistencia al desgaste (Amano et al. 1989) como para el rendimiento a alta temperatura (Gilman 1990). Se han desarrollado materiales para mejorar el rendimiento catalítico (Hashimoto 1997) y para celdas de combustible (Kawashima et al. 1996). La deposición directa por aspersión se ha empleado para producir láminas para molinos con dos a tres veces la vida útil de las láminas producidas convencionalmente (Ikawa et al. 1990).

La solidificación ha servido para desarrollar nuevas aleaciones para implantes médicos (Wang et al. 1988) y para producir partículas de materia prima basadas en

Ag para amalgamas dentales (Vero et al. 1992). Además, la solidificación rápida ha proporcionado materias primas para otras tecnologías de desarrollo, como el aleado mecánico, el plasma y el rociado a alta velocidad, y la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica [13]. También ha proporcionado rutas rentables para fabricar fibras de acero para refuerzo de refractarios de hormigón y moldeables (Edgington 1977), y hojuelas de aluminio para impartir conductividad a los plásticos (Holbrook 1986), así como para formar láminas dúctiles de soldadura para una amplia variedad de uniones de precisión (Rabinkin y Liebermann 1993).

Actualmente las aplicaciones son diversas, ya que la solidificación rápida ha fomentado el desarrollo de nuevas ramas de investigación como las aleaciones de alta entropía, aleaciones semicristalinas (cuasicristales) y aleaciones vítreas. Estos campos han abierto sus puertas a nuevas aplicaciones, ya que han mejorado tanto las propiedades mecánicas como las propiedades físicas y químicas de los materiales involucrados. Hoy por hoy, las aplicaciones se centran en las nuevas tecnologías de la comunicación, así como la resistencia mecánica de aleaciones ligeras también tiene un campo amplio en la industria de los vehículos eléctricos y con el descubrimiento y manejo de nuevas aleaciones, los campos de conocimiento van en aumento.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de UNAM-DGAPA-PAPIIT a través del proyecto IN102319. V.A. Aranda desea agradecer el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) de México por la Beca 419791. Agradecemos a: A. Tejeda, F. García, A. López-Vivas, F. Silvar, O. Novelo, C. Flores Morales, L. Bazán-Díaz, J. Romero y C. Ramos por su valioso apoyo técnico.

Referencias

- [1] C. Suryanarayana, A. Inoue. *Bulk Metallic Glasses*, CRC Press of Taylor & Francis Group, USA (2011).
- [2] Ohnaka, "State of the Art of Research and Development in Rapid Solidification Technologies in Japan", *Transactions ISIJ*, Vol. 27 No. 12, 919-928 (1987).
- [3] H. Jones. "Review: The Status of Rapid Solidification of Alloys in Research and Application", *J Mater Sci*, Vol. 19, 1043-1076 (1983).

- [4] E.J. Lavernia, T.S. Srivatsan, “The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances and applications”, *J Mater Sci*, Vol. 45, 287-325 (2010).
- [5] H. Jones. “Rapid Solidification”, *Non-equilibrium Processing of Materials*, C. Suryanarayana, Publisher Pergamon, USA, Volume 2, Chapter 3, 23-45 (1999).
- [6] D.M. Stefanescu, *Science and Engineering of Casting Solidification*, Springer International, 3° ed., pp. 283-294 (2015).
- [7] J.A. Perez-Sanz Elorz, M.J. Quintana Hernández, L.F. Verdeja Gonzalez, *Solidification and Solid-State Transformations of Metals and Alloys*, Publisher ELSEVIER, UK, (2017).
- [8] W. Kurz, R. Trivedi, “Solidification Microstructures: Recent Developments and Future Directions”, *Acta metal. mater.*, Vol. 38:1, 1-17 (1990).
- [9] J.W. Christian, “Chapter 24: Rapid Solidification”, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 3° ed., Pergamon editorial, UK, 1076-1088 (2002).
- [10] M.A. Martínez-Villalobos, I.A. Figueroa, M.A. Suárez, G.A. Lara Rodríguez, O. Novelo, G. González, I.A. López, J. Verduzco, C. Díaz Trujillo, “Microstructural Evolution of Rapid Solidified Al-Ni Alloys”, *J. Mex. Chem. Soc.*, 60:02, 67-72 (2016).
- [11] C. Gao Michael, Yen Jien-Wei, K. Liaw Peter, Zhang Yong. *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, Springer International Publishing Switzerland, (2016).
- [12] H. Jones, “A perspective on the development of rapid solidification and nonequilibrium processing and its future”, *Mat Sci Eng A-Struct*, 304-306, 11-19 (2001).
- [13] J. Mattson, E. Theisen, P. Steen, “Rapid Solidification forming of glassy and crystalline ribbons by planar flow casting”, *Chem Eng Sci*, Vol. 192, 1198-1208 (2018).

Fabricación de espumas metálicas. Estado del arte y propuestas de aplicación

N. A. Hernández Zalar, G. A. Lara Rodríguez, I. A. Figueroa Vargas
Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM – México
E-mail: angiemaray@gmail.com

1. Introducción a los materiales porosos

Sólido celular es el término genérico empleado para definir aquellos materiales que son compuestos por un conjunto de pequeños compartimentos con caras o bordes sólidos interconectados [1].

Este tipo de materiales son fácilmente localizables en la naturaleza; los panales de abeja, los huesos, el corcho, la madera, son algunos ejemplos de ello.

Los sólidos celulares se dividen en tres grandes tipos; los primeros son estructuras denominadas tipo panal de abeja, que constan de una matriz poligonal que se empaqueta para llenar un área planar. Este tipo de estructuras, son las más simples de los sólidos celulares (figura 1).

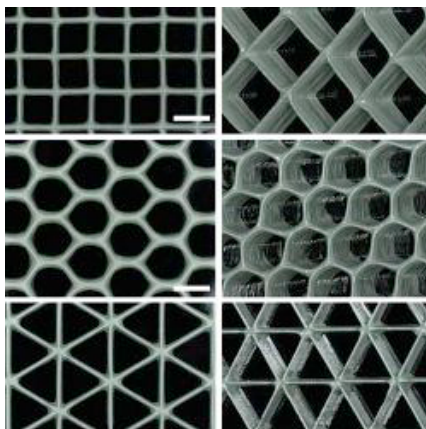


Figura 1. Ejemplos de estructuras tipo panal de abeja (honeycomb) [2]

La siguiente categoría de los sólidos celulares corresponde a aquellos materiales cuyas celdas están formadas por poliedros empaquetados en tres dimensiones. Si dichos poliedros se encuentran aislados de sus vecinos, se dice que el material es de celda cerrada.

Del mismo modo, la tercera clasificación corresponde a la definición anterior, la única diferencia con este tipo de materiales es que los poliedros que conforman al material se encuentran interconectados unos con otros, y se denominan materiales de celda abierta. Dependiendo del proceso de fabricación se pueden obtener materiales con cierto porcentaje de celdas cerradas y celdas abiertas.

Los materiales porosos se clasifican en baja, media y alta porosidad. Generalmente los que poseen baja y media porosidad son aquellos que contienen en su estructura poros cerrados, esto debido a alguna impureza agregada durante el proceso de solidificación [3]. Por otra parte, en los materiales de alta porosidad, los poros ocupan entre un 50% y 90% de la estructura total, y se obtienen densidades entre 0.03-0.2 [g/cm³] [4].

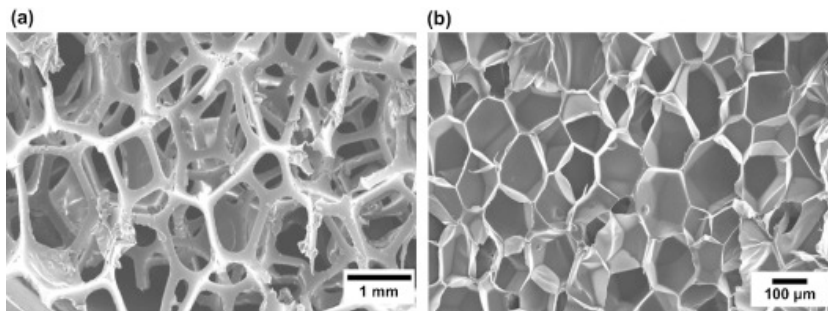


Figura 2. Sólido celular en tres dimensiones (a) celda abierta; (b) celda cerrada [5]

2. Propiedades de los sólidos celulares

Los sólidos celulares permiten modificar las propiedades físicas, térmicas y mecánicas que posee por sí mismo el material sólido. En la figura 3, se puede apreciar una comparación entre materiales sólidos y sólidos celulares.

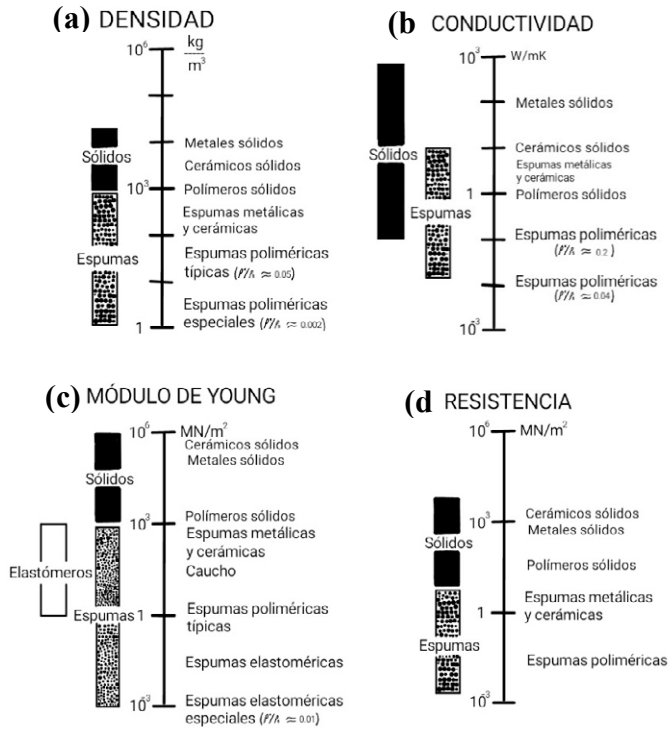


Figura 3. Propiedades de los sólidos celulares, (a) densidad, (b) conductividad, (c) módulo de Young y (d) resistencia a la compresión [1]

Una de las propiedades con mayor intervalo de afectación es la densidad, gracias a esto se pueden obtener elementos rígidos y ligeros utilizados en las industrias aeroespacial, automotriz, construcción, medicina, entre otras.

Otra propiedad importante es la rigidez, gracias a la cantidad de poros que conforman la estructura, este tipo de materiales son ideales para aplicaciones de amortiguamiento. Se han desarrollado estructuras tipo “sándwich” las cuales consisten en una matriz porosa en medio de dos placas adheridas a ella. Este tipo de configuraciones proporciona una mejor relación entre resistencia-peso, haciéndola ideal a solicitaciones de compresión y esfuerzos cortantes.

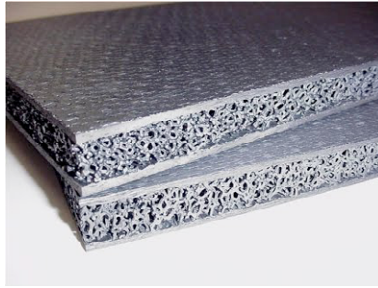


Figura 4. Estructura tipo sándwich [6]

3. Definición de una espuma metálica

Una espuma metálica es un tipo de sólido celular compuesto por una matriz metálica con poros distribuidos en su estructura aleatoriamente, los cuales pueden contener aire o algún otro tipo de fluido (figura 5).

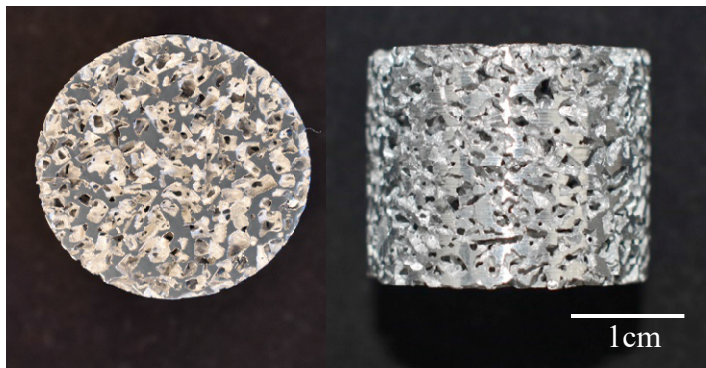


Figura 5. Espumas metálicas base aluminio

La fabricación de una espuma metálica debe llevarse a cabo desde el estado líquido del metal (o una temperatura muy cercana a ésta), para garantizar condiciones de fluidez que permitan la formación de la espuma metálica [4].

4. Comportamiento mecánico

El comportamiento mecánico presentado por una espuma metálica ensayada a compresión uniaxial se muestra en la curva esfuerzo-deformación de la figura 6. En ella se pueden apreciar 3 zonas importantes, la zona I corresponde a la deformación

lineal, en ella se pueden obtener datos importantes como el módulo de Young, también conocido como módulo de rigidez. Cabe destacar que el módulo de Young se encuentra estrechamente relacionado con el material de la pared celular [7].

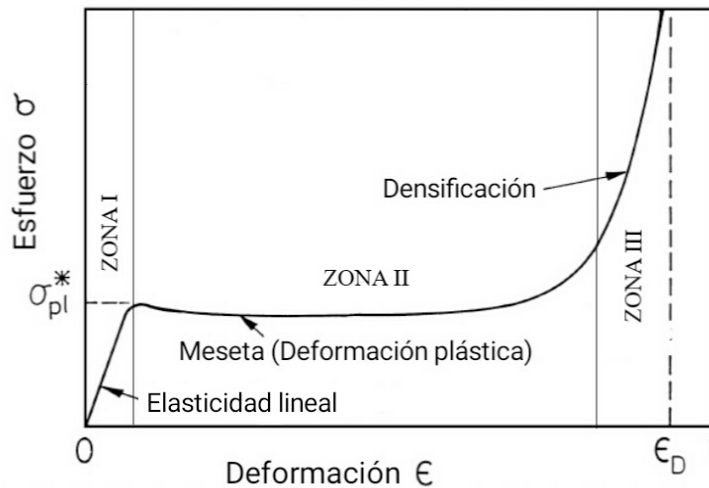


Figura 6. Curva esquemática esfuerzo-deformación de una espuma metálica sometida a compresión uniaxial

La segunda zona corresponde a una meseta que se lleva a cabo durante grandes deformaciones aproximadamente a esfuerzo constante. Conforme incrementa la carga, los poros que conforman la estructura comienzan a colapsar y a eliminar el fluido que poseen en su interior (usualmente aire).

Una vez que las paredes que conforman cada uno de los poros chocan entre sí, se lleva a cabo la última zona (zona III), denominada “densificación” debido a la eliminación del fluido y al aumento de densidad del material, en esta última etapa son necesarios grandes esfuerzos para seguir deformando el material [8].

Dado que las espumas metálicas se han convertido en materiales de gran utilidad para diversas industrias, algunos autores han desarrollado varios métodos para predecir el comportamiento mecánico de estos materiales, esto permite obtener características y propiedades específicas antes de su fabricación y producción.

Una herramienta importante para el diseño de cualquier componente es el análisis por elementos finitos (FEA), a través de este instrumento es posible predecir el comportamiento que tendrá un material cuando es sometido a cierta sollicitación.

El análisis por elementos finitos resulta un método ventajoso para la simulación de espumas metálicas. Mediante esta técnica es posible modelar distintas características de las espumas metálicas, como son tamaño y morfología de poro, porosidades, configuración, etc. En la figura 7 es posible apreciar la simulación realizada en espumas metálicas de magnesio sometidas a compresión. Por otra parte, la tabla 1 refleja los valores obtenidos por los autores, tanto teóricos como experimentales, comprobando la efectividad de esta herramienta [9].

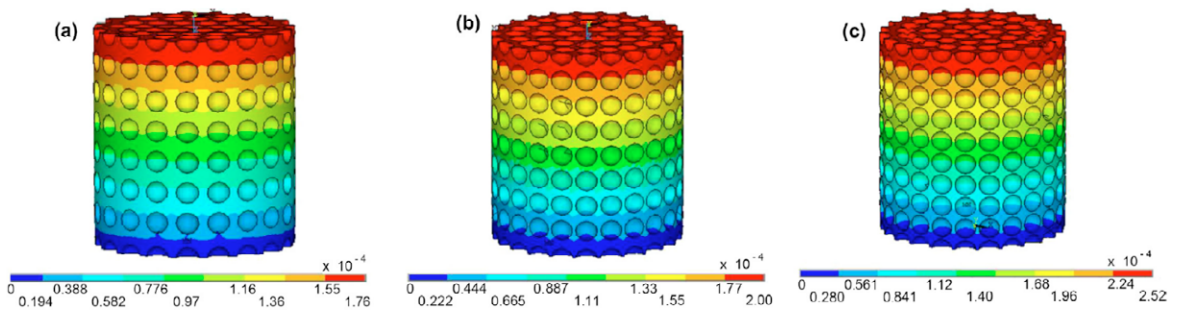


Figura 7. Deformación (en m) de espumas metálicas de magnesio sometidas a compresión con porosidades de (a) 25%, (b) 35% y (c) 45% [9]

Tabla 1. FEA corregidos y módulos de Young experimentales (en GPa) para las espumas con diferentes porosidades [9]

	Porosidad de la espuma (%)		
	25	35	45
E, FEA corregido	0.76	0.5	0.3
E, experimental	0.79	0.45	0.29
Error relativo (%)	4.22	10.41	4.59

5. Métodos de fabricación de las espumas metálicas

En los últimos años, se han desarrollado distintos métodos para la obtención de espumas metálicas, dichos procesos de fabricación se clasifican, según el estado en el que se encuentre el metal, es decir, metal en estado líquido, metal en polvo, vapor metálico, así como soluciones de iones metálicos.

En la figura 8 se puede observar una clasificación más amplia de lo mencionado anteriormente.

Texto Iberoamericano de Avances en Manufactura (TIBAM)

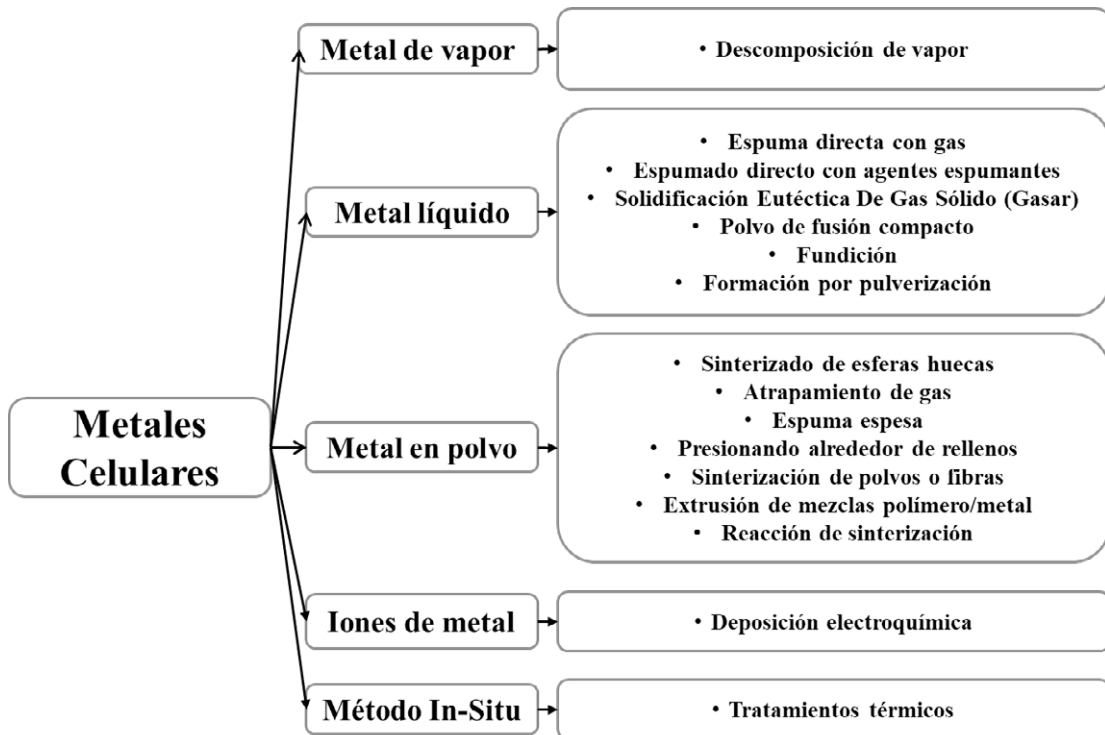


Figura 8. Clasificación de los procesos de fabricación de espumas metálicas [10]

5.1. Espumado de metales

El espumado de ciertos metales como el aluminio, el magnesio y el zinc ha sido posible en los últimos 60 años gracias a este método de producción [11,12,13,14,15,16,17,18].

Aunque al principio no se tenía un control total sobre este proceso, a través de los años se han desarrollado distintas técnicas que permiten un mejor resultado, de modo que hoy en día se cuenta con rutas de producción mejoradas.

Esta técnica consiste en incrementar de manera significativa la viscosidad del metal en cuestión, añadiendo partículas cerámicas o elementos de aleación que forman partículas estabilizadoras en la masa fundida [19], de esta manera, se evita que el gas inyectado en el metal suba rápidamente a la superficie debido a la diferencia de densidades.

5.2. Espumado por inyección de gas (Hydro/Alcan)

El nombre “Hydro/Alcan” se debe a que *Hydro Aluminium* en Noruega y *Alcan International* en Canadá producen materiales utilizando las técnicas originales patentadas [20,21,22,23,24].

Para llevar a cabo este procedimiento, primero se añade al metal en estado líquido partículas de naturaleza cerámica (óxido de aluminio, carburo de silicio, óxido de magnesio) para aumentar la viscosidad. El segundo paso es inyectar gas mediante impulsores giratorios, el cual puede ser helio, argón o aire. La función de los impulsores es producir burbujas distribuidas homogéneamente en la masa viscosa creada con anterioridad (aunque no siempre resulta de este modo).

El material compuesto por burbujas y metal flota en la superficie, donde se mantiene estable debido a la adición de partículas cerámicas. Este compuesto es extraído mediante una cinta transportadora donde se lleva a cabo la completa solidificación (figura 9).

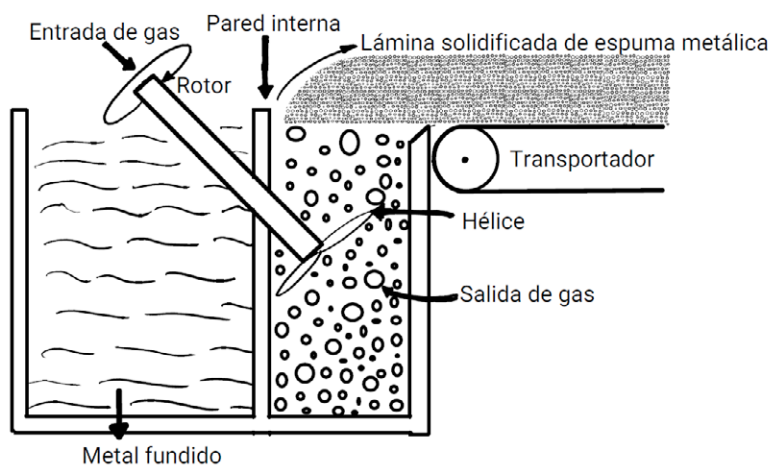


Figura 9. Espumado directo de materiales fundidos mediante inyección de gas [25]

Dado el proceso de fabricación, es posible obtener placas continuas y espesores variables (comúnmente 10 cm). Es un proceso relativamente sencillo y económico y las propiedades del material final como densidad y tamaño de poro, pueden ser modificadas, alterando los parámetros de operación.

Las placas de espuma metálica de aluminio que se han fabricado por este método poseen una densidad aproximada de 0.07 a 0.54 [g/(cm³)], un tamaño de poro de 3 a 25 mm y espesores de pared de poro de 50 a 85 [μm] [4].

Las desventajas de este proceso se centran en que no puede ser utilizado con cualquier metal, puesto que no todos alcanzan la viscosidad que es requerida, por otra parte, se pueden encontrar en la estructura poros que superan la dimensión esperada, pues es complicado controlar completamente la dispersión del gas en el metal.

5.3. Espumas metálicas mediante agentes espumantes (Alporas®)

Este proceso de fabricación radica en añadir al metal fundido un agente espumante el cual, al llegar a cierta temperatura, reacciona liberando gas dentro del metal y produciendo porcentajes de porosidades altos. Con agitaciones mecánicas adecuadas es posible esparcir homogéneamente las burbujas dentro del metal, de forma que se tiene un mayor control de la dispersión y el tamaño de los poros.

El nombre de “Alporas®” es dado al método desarrollado por la compañía japonesa Shinko. Gracias a esta técnica se pueden obtener grandes lotes de espumas metálicas de aluminio, con una estructura de celda cerrada ultraligera [26].

Alporas® consiste en poseer gran cantidad de burbujas dentro de aluminio fundido, para ello es necesario estabilizar dichas burbujas dentro del metal con el fin de evitar que las fuerzas de flotación las transporten a la superficie. Para lograr esto se añade y mezcla el aluminio a 680[°C] con 1.5% en peso de calcio con el propósito de espesar el metal. Una vez que el metal ha alcanzado la viscosidad deseada, se añade a la mezcla 1.6% de TiH₂ (hidruro de titanio) con el objetivo de liberar gas (hidrógeno) y titanio que entran en solución sólida [26].

El procedimiento anterior permite obtener tamaños de poro de 2 a 10 [mm], porosidades entre 84 y 95% y densidades en un rango de 0.18 y 0.24 [g/cm³]. Un bloque fabricado con esta técnica puede medir 45x 205 x 65 [cm] y pesar hasta 160 [kg]. Gracias a esta técnica se posee un control más amplio del tamaño y la densidad de las celdas de acuerdo con la solicitud por cumplir.

5.4. Solidificación eutéctica de gas sólido (Gasar)

El método Gasar [27] consiste en fundir algún metal en una atmósfera de alta presión (usualmente 50 atm) para aprovechar que algunos metales forman un sistema eutéctico con gas hidrógeno. De esta manera, se obtiene una masa fundida saturada de hidrógeno. Al disminuir la temperatura, el metal saturado de hidrógeno sufre una transición eutéctica en un sistema heterogéneo de dos fases “sólido + gas” [28]. Dado que la composición eutéctica depende de la presión del sistema, la presión externa y el contenido de hidrógeno deben coordinarse. Si la composición del metal se localiza cerca de la concentración eutéctica, entonces se llevará a cabo una reacción de segregación. La solidificación direccional del metal se lleva a cabo con la eliminación del calor, conforme el frente de solidificación avanza a través del metal (velocidades de 0.05 a 5 [mm/s]), el contenido de hidrógeno aumenta y provoca la formación de burbujas. La figura 10 muestra las etapas que hay que ejecutar para la producción de espumas mediante este método.



Figura 10. Espumado de metales por el método GASAR [28]

Las espumas metálicas fabricadas por este proceso alcanzan porosidades que van desde 5 al 75%, sin embargo, los poros presentes en la estructura son alargados en dirección al frente de solidificación, y alcanzan una longitud de $100\mu\text{m}$ a $300\mu\text{m}$ y un diámetro de $100\mu\text{m}$ a $100\mu\text{m}$ (figura 11).

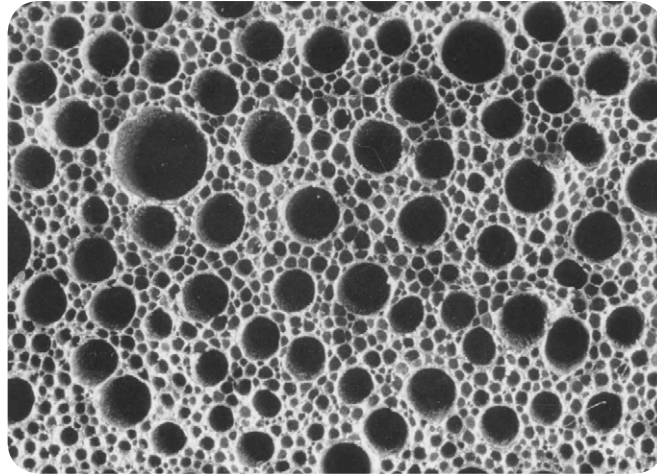


Figura 11. Estructura del poro de una espuma metálica por el método de “GASAR” (superficie paralela a la dirección de los poros) [29]

Aunque este método aprovecha las propiedades del metal, aún existen algunas desventajas sobre él, por ejemplo, la distribución y morfología de los poros, ya que algunos pueden llegar a ser cónicos y corrugados modificando las propiedades mecánicas de la espuma metálica. El proceso de fabricación “Gasar” es llamado así debido a una sigla rusa que significa “reforzado con gas”.

5.5. Espuma metálica mediante metalurgia de polvos (Alulight)

El nombre “Alulight” ha sido atribuido al método de fabricación de espumado mediante polvos compactos debido a que la compañía austriaca Alulight produce este tipo de materiales a pequeña escala.

Dicho procedimiento consiste en realizar la compactación de una mezcla de metal en polvo con un agente de expansión para obtener un producto mucho más denso. El objetivo de la compactación es incrustar en la matriz metálica el agente de soplado agregado con anterioridad, aparentemente sin crear porosidades.

Posteriormente, se eleva la temperatura del material obtenido muy cerca de la temperatura de fusión del metal base. De esta forma, el agente de expansión se descompone y el gas que es liberado se aloja dentro de la matriz metálica generando una gran cantidad de porosidades, el proceso de espumado puede tardar segundos o minutos, todo depende del agente de expansión utilizado [19].

Mediante este procedimiento Alulight ha obtenido espumas metálicas de 63 a 89% de porosidad y tamaños del orden de milímetros de los poros [4] (figura 12).

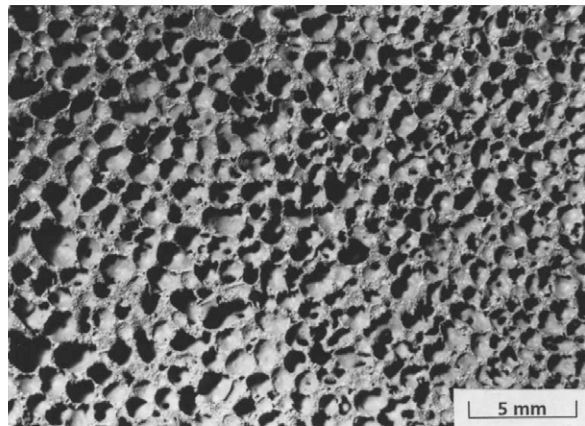


Figura 12. Sección transversal de una espuma metálica de plomo fabricada mediante polvos compactos [30]

5.6. Infiltración de metal en estado líquido

Para llevar a cabo el método de infiltración en estado líquido, es necesario hacer uso de un material de preforma el cual puede ser orgánico o inorgánico. Al finalizar el proceso de fabricación, dicho material será sacrificado, es decir, se eliminará de la estructura mediante diversos procesos de disolución, dando paso a un material poroso.

La técnica mayormente utilizada consiste en fundir el metal en cuestión, a través de los huecos generados por partículas de cloruro de sodio (sal). Este material de preforma limita a los metales utilizados, ya que solo se puede implementar con aquellos que su punto de fusión se encuentre por debajo de la sal (801[°C]).

El método radica en colocar en un crisol la preforma y encima de esta, el metal por espumar, dicho crisol se encuentra conectado a un sistema de válvulas (figura 13) que regulan el acceso al mismo. Una de las válvulas es acoplada a una bomba de vacío para eliminar impurezas dentro del dispositivo, mientras que otra, permite regular la presión de gas que ingresa al crisol.

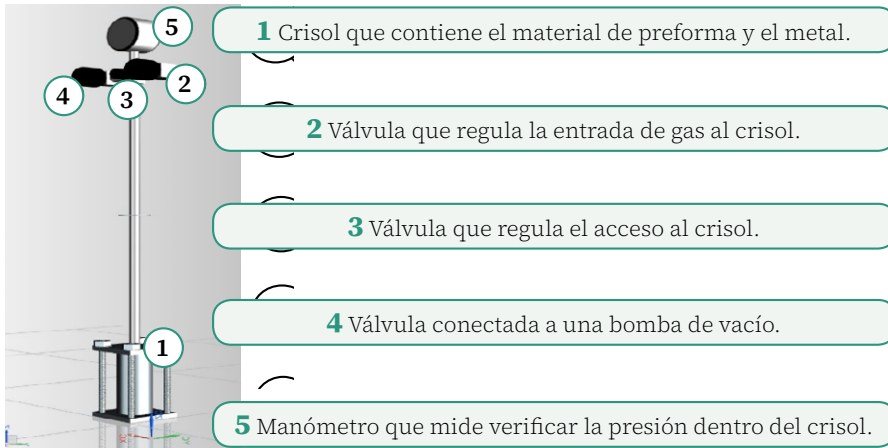


Figura 13. Dispositivo utilizado para el método de infiltración en estado líquido

Una vez que se ha realizado el vacío adecuado en el mecanismo, se agrega una presión de gas (comúnmente argón) que permite poseer una atmósfera inerte durante la fusión. El aparato es ingresado en un horno eléctrico vertical, y llevado a la temperatura de fusión del metal, esto disminuirá su viscosidad y con ayuda de la presión de gas, el metal ocupará cada uno de los espacios vacíos entre cada partícula del material de preforma. En la figura 14 se observa la trayectoria seguida por el metal en estado líquido a través de los huecos generados por la preforma, de esta manera es posible conocer los puntos críticos de infiltración, para determinar los parámetros correctos de presión y temperatura durante el proceso.

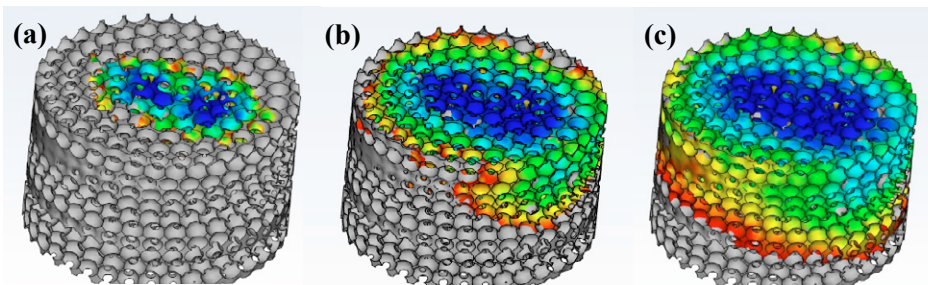


Figura 14. Dispositivo utilizado para el método de infiltración en estado líquido (a) 5% de infiltración (b) 25% de infiltración (c) 40% de infiltración.

El resultado del procedimiento descrito es un material compuesto por el metal y la preforma. Finalmente, para la obtención de la espuma, la preforma es disuelta a través de distintos métodos (según la preforma utilizada) [31]. Espumas metálicas de celda abierta han sido producidas mediante este procedimiento, obteniendo tamaños de poro entre 50 μm y 5 mm y porosidades máximas de 80%.

5.7. Sinterización de polvos metálicos

El método de sinterización de polvos metálicos resulta relativamente sencillo, pues la técnica solo requiere que el material por espumar tenga la capacidad de sinterizarse. Existe una gran variedad de metales que pueden utilizarse con esta técnica, obteniendo porosidades desde 20 a 50% [32].

El desarrollo de este tipo de fabricación consiste en preparación del polvo, compactación y sinterización [10]. Una forma de aumentar la porosidad en los materiales obtenidos mediante esta técnica consiste en la utilización de esferas huecas en lugar del metal en polvo, de esta manera, la espuma final tendrá en su estructura una fracción de metal mucho menor, repercutiendo esto directamente en la densidad del material.

Las esferas pueden poseer un diámetro que va desde 1.5 a 10 mm, con espesores de pared en un rango de 5 a 400 μm [32] y se logran obtener espumas de celda abierta y celda cerrada.

La unión de las esferas en los puntos de contacto (sinterización), no es siempre fácil, pues existen metales como el aluminio que forman una capa de óxido en su superficie, impidiendo que las esferas puedan unirse. Para resolver este tipo de problemáticas, se han desarrollado diversos procesos, los cuales consisten en la deformación previa del material por sinterizar, o la adición de agentes auxiliares durante la sinterización [10].

La principal ventaja de este procedimiento reside en la reproducibilidad de las espumas, pues a diferencia de algunos métodos descritos con anterioridad, en este existe un mayor control de la geometría y el tamaño de los poros.

La tabla 2 muestra un comparativo de porosidad y tamaño de poro de todos los métodos de fabricación antes descritos.

Tabla 2. Intervalo de porosidad y tamaños de poro de algunos procesos de fabricación

Método de obtención	Intervalo de porosidad	Tamaño de poro
Hydro/Alcan	90-93%	3-25 [mm]
Alporas	84-95%	2-10 [mm]
Gasar	5-75%	Longitud: 100[μ m] a 300[mm] Diámetro: 100 [μ m] a 100 [mm]
Alulight	63-89%	Milimétricos
Infiltración en estado líquido	<80%	50 [μ m] - 5 [mm]
Sinterización de polvos	20-50 %	Micrométricos

6. Aplicaciones de las espumas metálicas

Las propiedades que poseen las espumas metálicas dependen en su mayoría de la morfología, tamaño y distribución de los poros que estas posean en su estructura. Un metal puede espumarse por diversas técnicas, por tanto, las propiedades del material dependerán del proceso de fabricación y en menor medida, del material base.

Espumas metálicas de celda cerrada y poros esféricos son utilizadas en su mayoría para aplicaciones donde se requiere mayor absorción de energía, mientras que las espumas que poseen en su estructura poros irregulares de celda abierta representan una mayor ventaja para aplicaciones de permeabilidad. La figura 15 muestra la relación entre porosidad y tipo de aplicaciones para las espumas metálicas.

De la misma forma, es importante hablar de los costos de producción, pues es necesario que estos sean viables para la producción de espumas metálicas a gran escala.

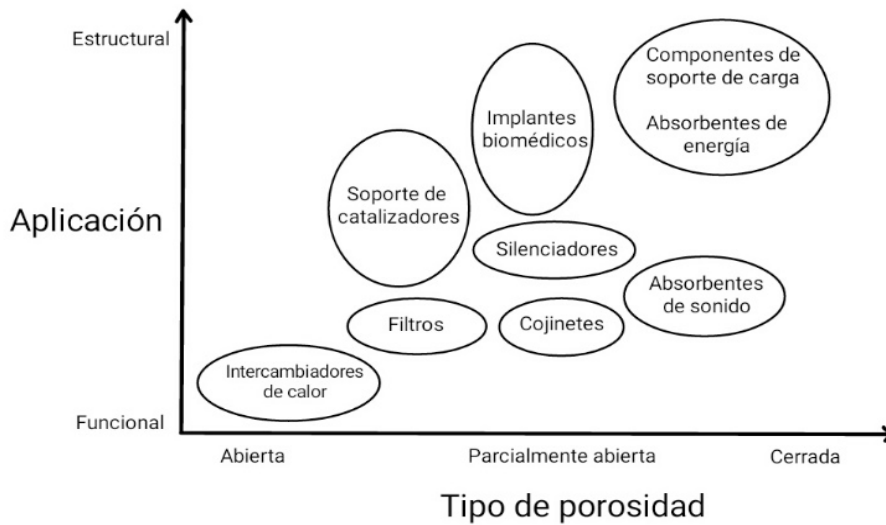


Figura 15. Aplicaciones de materiales porosos según el tipo de porosidad [10]

6.1. Industria automotriz

Los materiales porosos suelen tener mayor resistencia cuando son sometidos a pruebas de impacto [33], una de las industrias que se ven beneficiadas por esto es la automotriz.

Las espumas metálicas representan un material con grandes beneficios para dicha industria, pues representan un ahorro en peso y por ende en combustible, disipan el calor por la gran cantidad de área superficial, reducen las emisiones acústicas y por supuesto por la capacidad de absorber energía al impacto.

En la figura 16 se puede apreciar la combinación ideal de los aspectos mencionados anteriormente, por lo general esta combinación de propiedades se encuentra en espumas de aluminio de celda abierta.

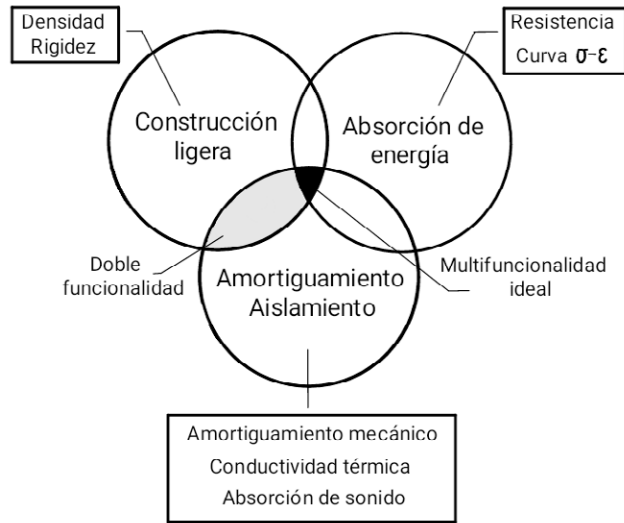


Figura 16. Combinación ideal de propiedades mecánicas de las espumas metálicas para su aplicación en la industria automotriz

6.2. Industria aeroespacial

Las aplicaciones requeridas en esta industria no varían mucho de las requeridas para la industria automotriz, sin embargo, para la industria aeroespacial la reducción de costos es fundamental.

Una forma de economizar es cambiando costosas estructuras tipo “panal de abeja” por paneles tipo sándwich o láminas de aluminio espumado [10], las cuales a su vez representan una mayor resistencia al pandeo.

Otra ventaja importante radica en que las estructuras de espuma metálica pueden adoptar formas distintas, mientras que las estructuras tipo panal de abeja son generalmente planas, por ello algunos fabricantes de helicópteros ya se encuentran cambiando los componentes de panal que se utilizan en la actualidad, por piezas de espuma metálica de aluminio [10].

En este sector, las espumas metálicas forman una combinación valiosa entre rigidez y amortiguamiento. Espumas metálicas de aluminio se encuentran en evaluación como elementos de choque que absorben energía para las plataformas de aterrizaje de vehículos espaciales y como refuerzo para estructuras de soporte de carga en satélites, reemplazando materiales que causan problemas en las condiciones ambientales adversas en el espacio [10].

6.3. Industria biomédica

Las aleaciones metálicas biocompatibles como las de titanio o cobalto-cromo son utilizadas ampliamente por esta industria como prótesis o implantes dentales. Sin embargo, para garantizar una mayor adaptabilidad por parte del cuerpo humano se han desarrollado recubrimientos porosos del mismo u otro material biocompatible, esto permite el crecimiento del tejido a partir de la estructura porosa del material (figura 17).

Dado que nuestra estructura ósea cuenta con dos tipos de hueso: cortical y trabecular, este último denominado también hueso esponjosos (por su gran parecido a una esponja), según varios autores, el módulo de los implantes debe coincidir con el módulo del hueso que se va a sustituir. De esta manera, se pueden realizar implantes con el módulo adecuado para asegurar la compatibilidad biológica y estimular el crecimiento óseo a través de la celda abierta de la espuma metálica [34].

Las espumas de magnesio también son utilizadas como implantes biodegradables, donde el cuerpo absorbe gradualmente este metal una vez que el tejido ha crecido a través de los poros de la espuma metálica [35].

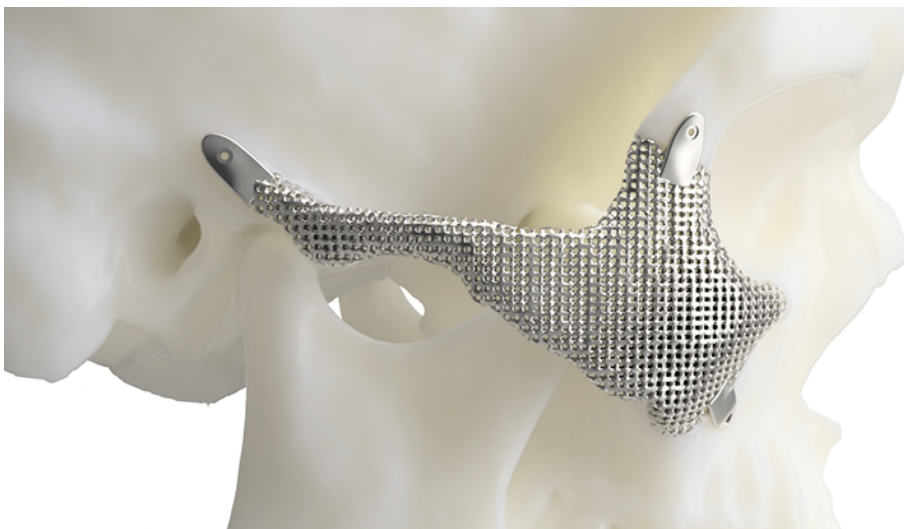


Figura 17. Implante cigomático fabricado de material poroso [36]

6.4. Industria petrolera

Los materiales porosos son altamente utilizados tanto en la industria petrolera, como en toda aquella industria que requiera filtrar fluidos como refrigerantes, aceites, gasolina, suspensiones acuosas, corrientes de aire, entre otros.

Esta aplicación va de la mano con la propiedad de permeabilidad de las espumas metálicas, la cual se refiere a la capacidad de un material de permitir el paso de un fluido a través de él sin que este produzca cambios en su estructura [37]. Esta propiedad aumenta conforme aumenta la porosidad y el tamaño de los poros, aunque también se encuentra estrechamente relacionada con la naturaleza del fluido, es decir, la viscosidad, velocidad, presión, etc. [38].

Las espumas metálicas de cobre son utilizadas como filtros para impedir que suciedades, óxidos y otros agentes no deseados pasen a través de las líneas de suministro de aire para interferir con las válvulas y los controles. Los metales más utilizados como filtros son el bronce y el acero inoxidable poroso [39]. De la misma forma, espumas metálicas de níquel son utilizadas para filtrar partículas de tamaño micro-métrico que puedan contaminar el sistema y el fluido en cuestión [40].

Además de la propiedad de las espumas de celda abierta para filtrar impurezas en fluidos, se han desarrollado espumas metálicas de magnesio que brindan una solución a los problemas ambientales actuales, pues este tipo de espumas metálicas permite la absorción de dióxido de carbono (CO₂) mediante una reacción química que se lleva a cabo dentro de la estructura del metal [41].

6.5. Disipadores de sonido

Las espumas metálicas de celda abierta son excelentes para absorber el sonido, esto se debe a que las ondas sonoras que entran en su estructura oscilan los brazos metálicos que interconectan a los poros, el movimiento mecánico resultante disipa la energía liberándola en forma de calor, de esta manera se absorbe la energía acústica.

Como muchas de las propiedades de las espumas metálicas esta también se verá afectada al modificar la morfología, tamaño y distribución de los poros, las estructuras de celda abierta son ideales para este tipo de aplicaciones. Si los poros poseen un menor tamaño, mayor será la eficiencia de absorción de sonido [42].

6.6. Materiales de construcción

Algunas de las propiedades descritas con anterioridad permiten que las espumas sean utilizadas como materiales de construcción livianos. Un ejemplo son las estructuras tipo sándwich descritas previamente.

Algunos edificios han implementado en sus fachadas materiales celulares que mejoran su apariencia permitiendo, además, un ahorro significativo en peso y recursos energéticos, pues este tipo de estructuras permiten el paso de la luz y el aire a través de ella. Aunado a esto, las espumas metálicas exhiben propiedades adicionales que son útiles en este tipo de aplicaciones, por ejemplo, propiedades acústicas o de resistencia al calor.



Figura 18. Materiales porosos implementados en la industria de la construcción [43].

Las espumas de aluminio podrían ser muy útiles para reducir el consumo de energía de los ascensores. Debido a la frecuente aceleración y desaceleración y la alta velocidad de los ascensores modernos, la construcción liviana es un tema importante. Sin embargo, no siempre las normas de seguridad permiten la aplicación de materiales ligeros. Debido a que las espumas de aluminio pueden actuar como absorbentes de energía y como material estructural rígido al mismo tiempo, estas aplicaciones parecen muy prometedoras [10].

Referencias

- [1] L. J. Gibson, M. F. Ashby. *Cellular Solids: Structure and Properties*. Cambridge University USA. Cambridge University Press (1999).
- [2] <https://www.innovations-report.com/html/report/materials-science/carbon-fiber-epoxy-honeycombs-mimic-the-material-performance-of-balsa-wood.html> 24/02/2019
- [3] P. Liu, G.-F. Chen, *Porous Materials: Processing and Applications*, 576 páginas USA, Elsevier (2014).
- [4] J.A. Gutiérrez-Vázquez, J. Oñoro. “Espumas de aluminio. Fabricación, propiedades y aplicaciones”. *Revista de Metalurgia*, ISSN: 0034-8570 (2008).
- [5] C. Okolieocha, D. Raps, K. Subramaniam, V. Altstädt, “Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004–2015) and future directions” 500–519.– A review. *European Polymer Journal* 73 (2015).
- [6] <http://todoproductividad.blogspot.com/2010/08/aplicaciones-de-las-estructuras.html> 25/02/2019
- [7] L. J. Gibson, “Mechanical behavior of metallic foams”, 191–227 *Annu. Rev. Mater. Sci.* (2000).
- [8] J. H. Cadena, I. A. Figueroa, M. A. Suarez, O. Novelo-Peralta, G. González, G.A. Lara-Rodríguez, I. Alfonso, “Production of Al foams using the SDP method: processing parameters and introduction of a new sintering device”, *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 52 (1) B pág. 47–52 (2016).
- [9] J.H. Cadena, I. Alfonso, J.H. Ramírez, V. Rodríguez-Iglesias, I.A. Figueroa, C. Aguilar, “Improvement of FEA estimations for compression behavior of Mg foams based on experimental observations”, 359–363 *Computational Materials Science* 91 (2014).
- [10] J. Banhart, “Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams”, 559–632 *Progress in Materials Science* 46 (2001).
- [11] Elliot JC. US Patent 2,983,597, (1961).
- [12] Fiedler WS. US Patent 3,214,265, (1965).
- [13] HardyPW, Peisker GW. US Patent 3,300,296, (1967).
- [14] Niebylski LM. German Patent 2,006,445, (1970).
- [15] BerryCB. US Patent 3,669,654, (1972).
- [16] Bjorksten J, Rock EJ. US Patent 3,707,367, (1972).
- [17] Niebylski LM, Jarema CP, Immethun PA. US Patent 3,794,481, (1974).

- [18] Niebylski LM, Jarema CP, Lee TE. US Patent 3,940,262, (1976).
- [19] J. Banhart, "Manufacturing Routes for Metallic Foams". *Solidification Science* (2000).
- [20] Jin I, Kenny LD, Sang H. US Patent 4,973,358 (=Int. Patent Application WO 91/03578), (1990).
- [21] Ruch W, Kirkevåg B. Int. Patent Application WO 91/01387 (=European Patent Application EP 0,483,184, B1), (1991).
- [22] Jin I, Kenny LD, Sang H. US Patent 5,112,697, (1992).
- [23] Thomas M, Kenny LD, Sang H. Int. Patent Application WO 94/17218, (1994).
- [24] Sang H, Thomas M, KennyLD. Int. Patent Application WO 92/03582, (1992).
- [25] Banhart J, Ashby M. F. "Metal foams and porous metal structures". In: *Fleck* NA, p. 133 editors. Int. Conf., Bremen, Germany, 14–16 June. Bremen: MIT Press-Verlag (1999).
- [26] T. Miyoshi, M. Itoh. Aluminum Foam," Alporas ": *The Production Process, Properties and Applications*.
- [27] Miyoshi T, Itoh M, Akiyama S, Kitahara A. "Porous and cellular materials for structural applications". p. 133. In: Schwartz DS, Shih DS, Evans AG, WadleyHNG, editors. MRS Symp. Proc., vol. 521 (1998).
- [28] J. Banhart, "Production Methods for Metallic Foams", Fraunhofer-Institute for Applied Materials Research, P. 3-11 Bremen, Germany.
- [29] Shapovalov VI. Private communication, 1999.
- [30] Banhart J, Baumeister J, Weber M. Euro. Conf. *Advanced PM Materials* (PM '95) p. 201, Birmingham, UK, 23–25 (October 1995).
- [31] J.O. Osorio-Hernández a, M.A. Suarez a, R. Goodall b, G.A. Lara-Rodriguez a, I. Alfonso a, I.A. Figueroa, "Manufacturing of open-cell Mg foams by replication process and mechanical properties", *Materials and Design* 136–141 (2014).
- [32] A. Kennedy, "Porous Metals and Metal Foams Made from Powders", *Manufacturing Division*, P. 31-46 University of Nottingham, Nottingham, UK.
- [33] X. Luo, J.-Y. Xu, E.-L. Bai, W. Li, "Mechanical properties of ceramics-cement based porous material under impact loading", 778e784 Mater. Des. 55 (2014).
- [34] Wheeler KR, Karagianes MT, Sump K.R. Conf. *Titanium Alloys in Surgical Implants*. Philadelphia, p. 241. USA: American Societyfor Testing and Materials, (1983).
- [35] Niemeyer M., 1999, DFG Symposium 11–12. Bonn, Germany, (November 1999).
- [36] <https://blog.chirurgia3d.com/en/scaffold-the-future-of-metal-implants/>

- [37] *Petrophysics, theory and practice of measuring reservoir rocks and fluid transport properties*. Djebbor Tiab and Erle C. Donaldson, Third edition (2012).
- [38] J. Qin, Q. Chen, C. Yang, Y. Huang. “Research process on property and application of metal porous materials”, p.39-44, *Journal of Alloys and Compounds* 654 (2016).
- [39] F.V. Lenel, “Powder Metallurgy Principles and Applications” (Metal Powder Industries Federation, London, (1980).
- [40] D. C, Dilley, Mach. Prod. Eng. 125 (1974).
- [41] M. Velasco-Castro, I.A. Figueroa, H. Pfeiffer, J.F. Gómez-García, “Enhanced CO2 capture capacity on open-cell Mg foams via humid impregnation with lithium at low temperatures”, p. 73–80 *Thermochemical Acta* 664 (2018).
- [42] G.J. Davies, S. Zhen, “Metallic foams: their production, properties and applications”, p. 1899–1911, *Journal of Materials Science* 18 (1983).
- [43] <https://co.pinterest.com/pin/508484614172718430/> 25/02/2019

Metales que se conforman como plásticos.

Procesamiento superplástico

Gabriel Torres Villaseñor

Instituto de Investigaciones en Materiales. Apdo. P. 70-360 México DF 04510.UNAM

E-mail: gtorres@unam.mx

Introducción

El primer reporte conocido sobre el fenómeno de la superplasticidad en metales ya cumplió 106 años. En el presente artículo haremos una presentación de los principales aspectos de la deformación superplástica y examinaremos sus principales características, así como sus aplicaciones presentes y futuras.

Llamamos superplástico a un material metálico (ahora también se incluyen algunos materiales cerámicos, bajo ciertas condiciones), que puede ser extensamente deformado en tensión sin presentar en su región deformada la formación de constricciones o “cuellos” y su sensibilidad a la rapidez de deformación se encuentra entre 0,3 y 0,5 s⁻¹. Algunos alcanzan deformaciones hasta un 10 000 % sin romperse, es decir lo estiramos hasta alcanzar 100 veces su longitud original. Un metal muy dúctil como el aluminio o el oro tan solo pueden estirarse un 60% antes de romperse, así que se justifica la palabra superplásticos. La figura 1 nos muestra un ejemplo clásico de un material metálico superplástico, su deformación es semejante a estirar un vidrio caliente, es decir, la parte deformada no presenta cambios en su diámetro. El vidrio caliente y los termoplásticos se comportan superplásticos, sin embargo, no se les aplica este término ya que su estructura no es cristalina como la de los metales o cerámicos. La denominación “superplásticos” se aplica a materiales cristalinos (materiales con átomos acomodados ordenadamente) que, **a una temperatura dada se comportan como los plásticos.**

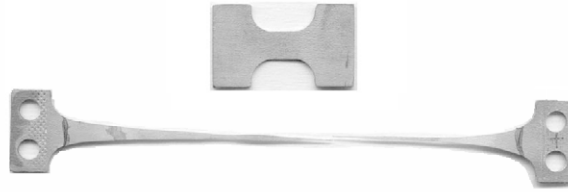


Figura 1. Aleación Zn-Al-Ag, deformada 800% a 280°C.
Se muestra la probeta original y la deformada

Podríamos suponer que estos metales con estas propiedades son un producto de la era moderna, sin embargo, hay evidencias de que no es así. El fenómeno pudo haber sido usado en metales de la Edad del Bronce en Turquía, en donde se han descubierto bronce que contienen hasta un 10% de arsénico y sabemos que se comportan como superplásticos. Otro caso son las famosas espadas de Damasco, anteriores al siglo XI. Este acero es muy similar, en su microestructura, al moderno acero superplástico desarrollado por Sherby y Wadsworth en Stanford alrededor de 1973 [1] del que hablaremos más adelante.

Desde un punto de vista tecnológico, el primer reporte sobre el comportamiento superplástico de un material metálico apareció en la literatura científica a principios de siglo en 1912. El artículo fue escrito por G.D. Bengough [2] y describe cómo ciertos latones especiales (aleaciones Cu-Zn) podían ser estirados en una forma semejante al vidrio caliente. Este trabajo marca el inicio de los estudios en superplasticidad como una disciplina científica. Entre 1912 y 1940 se publicaron en forma aislada reportes sobre la ductilidad anormalmente alta de algunos materiales metálicos. Pearson en 1934 mostró una impresionante fotografía, en su artículo del *Journal of the Institute of Metals* [3], en la que una aleación de Bi-Sn había sido deformada 1950%. En la fotografía se mostraba la probeta inicial de 10 cm de largo, estirada hasta alcanzar casi 2 m sin haber sufrido fractura.

La probeta aparece enrollada en la fotografía. A pesar del éxito de estos experimentos iniciales que demostraban la posibilidad de obtener grandes deformaciones en los metales, no se presentó gran interés de inmediato en los países occidentales por este fenómeno y los resultados quedaron perdidos en la literatura científica.

En 1945 Bochvar [4], en la ex Unión Soviética, inició una detallada investigación sobre el fenómeno que motivó a todo un grupo fuerte de investigaciones relacionadas con la extraña alta ductilidad de algunas aleaciones metálicas, originando así el primer Instituto a nivel mundial dedicado exclusivamente a la superplasticidad.

Los primeros trabajos de Bochvar aparecieron en 1945 y se resumieron en inglés en 1947, en la publicación denominada *Chemical Abstract*. El primer resumen se le llamó “*Superplasticity in Zinc-Aluminum Alloys*” y fue la primera vez en la que se usó el término *Superplasticity* en inglés como traducción de la palabra *Sverkhplastichnost*, que a la letra significa ultra plasticidad o plasticidad severa. En español se ha optado por la traducción literal del inglés denominando al fenómeno superplasticidad (sp)

Los resultados de la escuela rusa dejaron claro que para que un metal presentara el fenómeno de la superplasticidad era necesario que el metal estuviera formado por granos de fases diferentes con dimensiones menores en los granos que los constituyen, a 10 μm , es decir unas diez veces más pequeños que los granos normales de un metal de uso común (ver figura 2). Otra observación fue que la deformación no se llevaba a cabo por los mecanismos convencionales de deslizamiento de planos atómicos asistido por dislocaciones, sino que se producía por el resbalamiento de un grano sobre el otro, tal como sucede con los granos de arena o de sal. El primer libro sobre superplasticidad fue escrito por Presnyakov, en 1969, en ruso y traducido al inglés en 1976. En él se incluía casi medio libro de investigaciones propias y el resto incluía resultados de autores de diversas partes del mundo.

Los primeros indicios del interés por la superplasticidad en el mundo occidental aparecieron en 1962 con un artículo de Underwood en el *Journal of Metals* [5], en el cual hacía una revisión del trabajo realizado en la antigua Unión Soviética y en países occidentales. La publicación despertó el interés de Backofen y su grupo en el MIT (Massachusetts Institute of Technology) por la superplasticidad, e iniciaron detalladas investigaciones en aleaciones Zn-Al y Pb-Sn, con las que demostraron que era posible dar forma a láminas de estas aleaciones utilizando únicamente aire a presión, y obteniendo esferas u otras geometrías.

Este espectacular ejemplo de conformado contribuyó al rápido desarrollo de investigaciones sobre superplasticidad y sus increíbles posibilidades de **ser conformado por métodos semejantes a los usados para los plásticos como el método del termo formado**

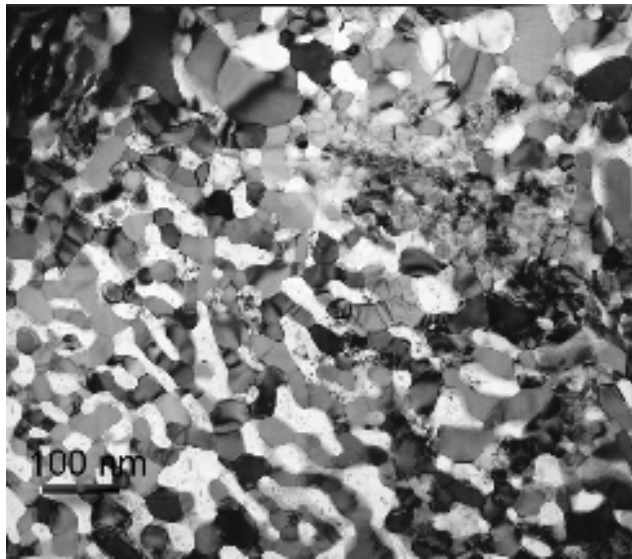


Figura 2. Estructura de granos finos (≈ 50 nm) en zinalco súperplástico.

Los granos blancos son de una fase rica en zinc y los oscuros son de una fase rica en aluminio

Una de las desventajas del conformado superplástico clásico es que solo es posible a una rapidez de deformación y a una temperatura correspondiente a 0,5 de la temperatura de fusión expresada en grados absolutos (K). Al intentar deformar rápidamente para aumentar la velocidad de producción, se pierde el efecto superplástico. La figura tres muestra los resultados de deformar la aleación zinalco a diversas rapidezces de deformación (para saber la velocidad hay que multiplicar por la longitud inicial de la probeta). Se puede observar que a muy bajas y muy altas rapidezces de deformación (10^{-1}s^{-1} y $5 \times 10^2\text{s}^{-1}$), no se puede alcanzar la máxima deformación. Recientemente se ha demostrado que materiales formados por granos menores a $1\mu\text{m}$, pueden ser deformados tan rápido como ocurre en los procesos industriales de forja o inyección.

En la década de los ochenta se demostró que materiales conocidos por su extrema fragilidad como las cerámicas, intermetálicos, materiales geológicos y aun los hielos polares podían mostrar efectos atribuibles a la superplasticidad. La primera demostración de que los materiales cerámicos podrían presentar el fenómeno de la superplasticidad se le acredita a los japoneses Wakai, Sakaguchi y Matsuno quienes en una publicación en la revista titulada *Advanced Ceramic Materials* de 1986 [6], mostraron que al estirar probetas del compuesto cerámico dióxido de circonio con 3% de trióxido de itrio (3Y-TZP), por mol se lograban alargamientos del 120% a 1450°C .

El material estirado no presenta formación de constricciones a lo largo de la región estirada, que es una de las características del fenómeno superplástico. Más tarde se lograrían deformaciones cercanas al 1000% en estos materiales. Imagínense ¡una probeta de cerámica estirada como el metal de la figura uno!

De esta manera podríamos aseverar que en la actualidad todos los materiales pueden llevarse al estado superplásticos aun aquellos tan frágiles como las cerámicas, o los hierros de fundición o también llamadas fundiciones.

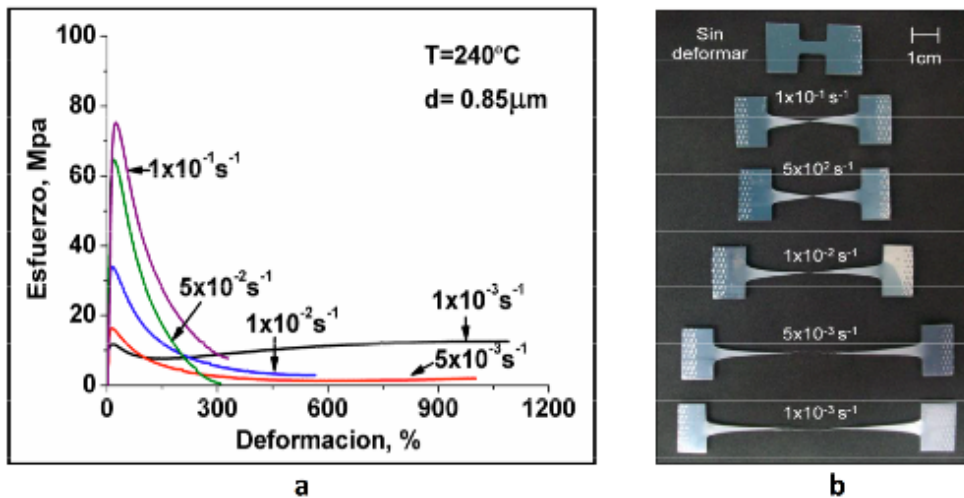


Figura 3. Probetas de aleación Zn-Al-Cu superplástica, deformadas a temperatura ambiente a diversas rapidezces de deformación (1/s). Existe una rapidez crítica en donde se alcanza la máxima deformación. (Ramos Azpeitia [7])

Las primeras aplicaciones serias del conformado superplástico fueron las realizadas por la IBM a mediados de 1960. Realizaron aplicaciones utilizando tanto productos en lámina como en lingotes, de la aleación eutectoide Zn-Al para la manufactura de partes de las computadoras. De estos trabajos surgió la primera patente occidental sobre superplasticidad en abril de 1965 y la primera *“Guía para el diseño basado en superplasticidad”* publicado en mayo de 1969 y *“Los alcances de la superplasticidad”*, en 1971 en donde reportan una gran variedad de aplicaciones realizadas por su equipo de investigación. Las posibles aplicaciones de la superplasticidad a la industria automotriz fueron iniciadas en 1971 en Inglaterra por la industria ISC Alloys, quienes tuvieron modestos éxitos debido a las bajas propiedades mecánicas de las aleaciones conocidas en ese tiempo. A mediados de 1970, se desarrolló en Inglaterra, una aleación superplástica basada en aluminio, denominada SUPRAL y en 1973 la Roc-

kwel International en EUA desarrolló las tecnologías para conformar simultáneamente por métodos superplásticos y soldaduras por difusión, aleaciones de titanio. Desde esta fecha las aplicaciones de las aleaciones de aluminio superplásticas han crecido en forma importante, únicamente en ciertos sectores de la industria metal mecánica mundial, debido a que es un proceso nuevo, con materiales nuevos que obligan a cambiar procedimientos clásicos. Estos cambios no se pueden hacer de la noche a la mañana, ya que implicarían cambios costosos en los procesos de producción a pesar de que el conformado superplástico es mucho más económico que estos procesos clásicos.

En México, en el IIM-UNAM se han desarrollado investigaciones sobre superplasticidad desde 1980, habiéndose desarrollado aleaciones superplásticas basadas en materias primas nacionales como el zinalco basado en zinc nacional, aleación que tiene la resistencia de un acero estructural, abajo de 100°C, y que se comporta de forma superplástica a los 250°C. Estas aleaciones podrían representar un atajo por el cual la industria metal mecánica nacional, podría recortar la distancia con las industrias de los países avanzados.

1. ¿Cómo lograr un material superplástico?

El reto era como obtener granos finos en aleaciones con dos fases, que no los producían naturalmente, o sea, superplásticos de segunda generación. La solución se encontró rompiendo las fases que componen la aleación por medio de procesos como la laminación o la extrusión. En esta forma se lograron aleaciones superplásticas bifásicas, en aleaciones de titanio, zirconio, algunos aceros y latones. Otra manera de conseguir ese comportamiento se basa en la tendencia que tienen los materiales que han sido muy deformados en frío, a formar, por recristalización, granos nuevos libres de esfuerzos, al calentarlos a temperaturas cercanas a la mitad de su punto de fusión (expresado en grados absolutos o Kelvin (K)). Es conocido que los materiales metálicos deformados, liberan sus esfuerzos a esta temperatura formando granos nuevos libres de esfuerzos que al principio son muy pequeños y que con el tiempo crecen. Si el material es enfriado antes de que ocurra el proceso de crecimiento, obtenemos un material con granos ultrafinos, apto para presentar efectos superplásticos.

Recientemente, otros procesos como la preparación de polvos finos por molienda, métodos químicos o el proceso denominado sol-gel, permiten preparar mezclas de

polvos con dimensiones de décimas o centésimas de micrómetro. Estas mezclas se consolidan con combinaciones adecuadas de presión y temperatura, obteniéndose materiales metálicos o cerámicos con propiedades superplásticas.

2. Aplicaciones tecnológicas de la superplasticidad

A pesar de que no se conoce con exactitud el mecanismo completo que origina la superplasticidad, en la actualidad es posible encontrar en la bibliografía la existencia de más de un centenar de aleaciones con comportamientos superplásticos, lo que indica la cantidad de investigaciones realizadas durante los últimos 30 años en el campo de la superplasticidad.

Como se mencionó al principio, no todas las aleaciones son realmente nuevas, el Dr. Oleg D. Sherby de la Universidad de Stanford en 1973, publicó la noticia de que había logrado inventar el acero superplástico a partir del hierro de fundición. La noticia fue muy agradable, ya que abría la posibilidad de obtener piezas de hierro conformadas con muy baja energía, sin embargo, al comparar las microestructuras publicadas de su aleación con algunas tomadas a los aceros de las famosas espadas de Damasco, se encontró que eran del mismo acero. El secreto de su fabricación, guardado por tantos cientos de años había sido descubierto y al mismo tiempo demostrado que la técnica no era nueva. La metalurgia antes de 1900 se consideraba un arte y no una ciencia, por tal motivo, muchas técnicas desarrolladas a base de multitud de pruebas quedaban celosamente guardadas por sus descubridores. El acero de Damasco del siglo XI, se basaba en hierro de fundición que preparaban los hindúes con técnicas secretas que consistían, según se supo recientemente por investigaciones arqueológicas, en depositar hierro en ánforas de cerámica y taponearlas con carbón. Las ánforas se sometían al fuego por largos tiempos produciendo que el carbono se difundiera en el hierro. La entrada de carbono en el hierro baja el punto de fusión del hierro puro (1538°C) hasta 1148°C, es decir el hierro con 4% de carbono se funde a esta última temperatura, que podían alcanzar los hindúes con solo usar carbón. Para saber que estaban en la composición correcta les bastaba con “agitar” de algún modo el ánfora para darse cuenta de que estaba líquido su material, que de hecho era un hierro de fundición o más comúnmente conocido ahora como fundición.

Los lingotes obtenidos de esta manera eran vendidos a los árabes, quienes a base de un proceso repetido de forja en caliente y continuar forjando hasta que se enfriaba

el hierro, lograban separar al hierro del carburo de hierro, quedando granos finos de hierro y carburo de hierro. Este debió ser el proceso ya que algo similar con métodos modernos de laminación, usó Sherby en Stanford.

Para la industria metal mecánica el conformado superplástico promete ser una revolución. En la actualidad, se ha aplicado exitosamente para la fabricación de puertas y diversas partes de aviones supersónicos de guerra. El ahorro ha llegado a ser hasta de un 40% con respecto al conformado tradicional. Por supuesto que en este caso la aleación es ligera y resistente a altas temperaturas como la aleación basada en titanio-aluminio-vanadio (Ti6Al4V, usualmente). En este caso las condiciones de guerra han sido las impulsoras de estas tecnologías, que ahora se encuentran listas para su uso y aplicaciones comerciales. Las aleaciones superplásticas que más futuro tienen son las basadas en los metales más abundantes en la corteza terrestre como son el hierro y el aluminio, sin embargo, las más sencillas de fabricar y con propiedades mecánicas semejantes al acero estructural son las basadas en zinc-aluminio como la aleación denominada ZinalcoMR que es la composición eutectoide del sistema Zn-Al modificada con 2% de cobre. El zinc es un metal que abunda en Perú y México, así como el cadmio, el bismuto y el plomo. Todos estos últimos metales tienden a desaparecer del contexto industrial, ya que cada vez se usan menos. Aprovechando sus propiedades superplásticas podrían volver a ser competitivos en el terreno industrial, ya que tienen la capacidad de sustituir plásticos en diversas aplicaciones con la ventaja de ser 100% reciclables. Su fama de ser contaminantes solo es cierta si están en forma de vapor, en estado sólido son inocuos y pueden ser ingeridos (en pequeñas cantidades) sin causar problemas.

Comercialmente, ya es posible encontrar algunas aleaciones superplásticas para aplicaciones arquitectónicas como es el caso de las aleaciones de aluminio; Al7075 y SUPRAL que permiten deformaciones de hasta un 1000% a los 510°C o la aleación Zn-22Al-Cu con deformaciones de hasta un 3000% a los 200°C. En la industria automotriz la SP tiene un gran futuro ya que se puede tener un gran ahorro en energía y maquinaria para la producción de carrocerías, entre otras piezas de un automóvil. Figura 4.

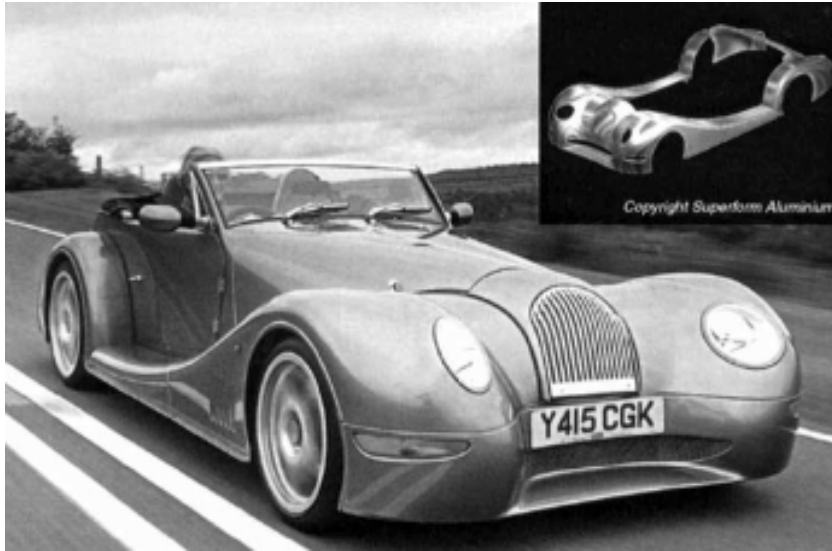


Figura 4. Ejemplo de una aplicación de la superplasticidad, en el conformado de una carrocería de un automóvil Morgan (Morgan Cars) usando aleaciones de aluminio SP

En México en el IIM-UNAM hemos desarrollado métodos para deformar superplásticamente al zinalco, hasta en un 500%, lo que lo hace susceptible de grandes aplicaciones, desde la fabricación de envases para bebidas hasta la fabricación de una carrocería de automóvil, en la que se evitarían soldaduras y el uso de grandes prensas para moldear. El proceso superplástico permite unir o soldar piezas por difusión durante su conformado. Este tipo de unión denominado soldadura por difusión, se logra gracias a la gran cantidad de fronteras de grano que hay en estas aleaciones de grano muy pequeño. El paso de materia de una parte a otra, (difusión) al calentar, se facilita al moverse los átomos fácilmente entre las uniones de los granos (fronteras de grano), dando lugar a una soldadura muy fuerte y casi perfecta.

3. El conformado superplástico

El hecho de que los metales superplásticos tengan mecanismos de deformación más parecidos a los de los materiales plásticos que a los de materiales metálicos, sugiere el uso de técnicas para el procesado de plásticos, como el termo formado, para conformarlos. El material de inicio más adecuado para esta aplicación es la lámina.

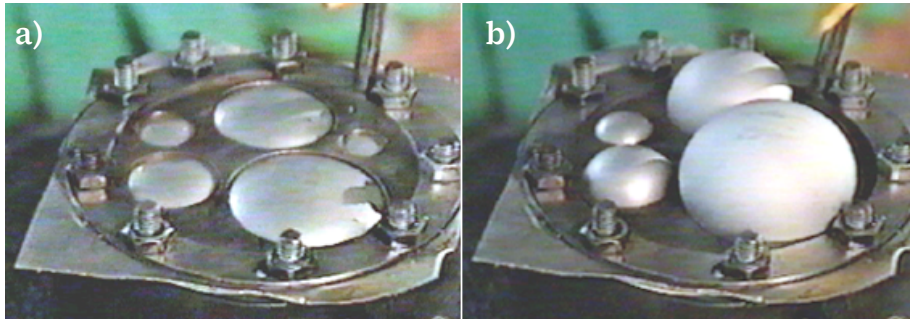


Figura 5. Conformado superplástico por medio de presión de un gas. La lámina se fija a una cámara que aumentará su presión por medio de un gas. Una plantilla con cuatro orificios circulares de diferente diámetro sirve de molde. En (a) se empieza a aplicar presión sobre la lámina caliente. En (b) se llega a la máxima deformación

Las técnicas del termo formado permiten el uso de la presión atmosférica y/o vacío al usar láminas con un máximo de 1 mm de espesor, o el uso de presiones de gas, que van desde 1 a 20 atmósferas para láminas más gruesas. El método permite eliminar las costosas herramientas hidráulicas o mecánicas, reduciendo también la inversión de capital en equipo. En la figura 5 se muestran ejemplos de termo formado de aleaciones Cd-Zn, realizadas a 80°C, utilizando presión de 1,5 atmósferas. Estas aleaciones superplásticas de baja temperatura podrían competir con los plásticos con la ventaja de ser completamente reciclables. En la figura seis, tenemos ejemplos de zinalco termo formado por vacío. Esta aleación tiene una resistencia mecánica a temperatura ambiente, semejante al acero estructural y es superplástica a los 280°C. Otra ventaja de este nuevo proceso de conformado de metales es que las componentes de formas complejas pueden ser fabricadas de una sola operación, en contraste con los métodos que implican varias etapas sucesivas o ensamblados de varias partes menores. El costo de los moldes es relativamente bajo, debido a que, en la mayoría de los casos, el uso de una matriz es suficiente para toda una producción, ya que no hay desgaste por golpes u otra clase de esfuerzos. Si el material metálico superplástico utilizado es de baja temperatura, como el caso del Zinalco o aleaciones de cadmio-zinc o bismuto-plomo, el material de las matrices puede ser hasta de yeso. La simpleza del conformado superplástico puede presentar una gran oportunidad para que países en vías de desarrollo se coloquen en una buena posición a nivel mundial, utilizando estas nuevas tecnologías que ahora se están iniciando y que se caracterizan por su sencillez.

La desventaja del proceso es su baja productividad en piezas por unidad de tiempo, dado que los tiempos involucrados en cada pieza son del orden de minutos, aunque esto se ha modificado en tiempos recientes y se ha logrado incrementar la producti-

vidad. El balance total de costos tiende a aplicar la superplasticidad en los casos en que la producción sea de 100 a 30 000 piezas (ver figura 7). Sin embargo, cuando se utiliza presión atmosférica, se pueden conformar piezas simultáneamente aumentando la eficiencia del proceso.

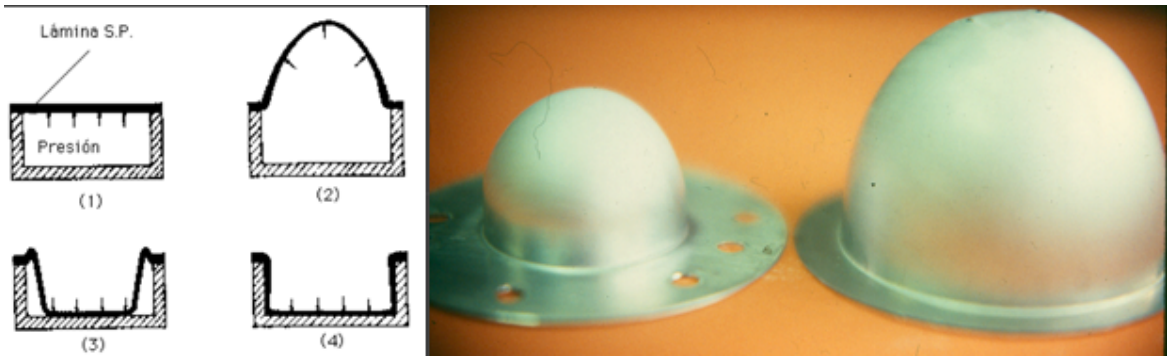


Figura 6. El conformado sp, se puede lograr aplicando presión con un gas (1,2), o por vacío, en cuyo caso la presión la ejerce la atmósfera. (3,4)

En el caso del Zinalco y los materiales superplásticos basados en cadmio, bismuto o plomo, el calentamiento puede efectuarse con energía solar abaratando considerablemente el proceso. Recientemente, se ha demostrado que es posible fabricar materiales superplásticos que permiten ser conformados con mayor rapidez. El secreto está en modificar la microestructura del material, de tal manera que permita el deslizamiento de los granos más fácilmente.

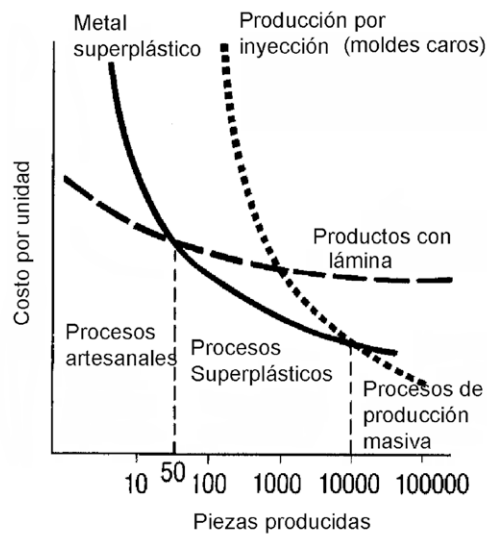


Figura 7. Comparación de costos entre procesos superplásticos y convencionales

La manera más directa de lograr este efecto es reducir el tamaño del grano. Cuando el grano se afina, el flujo superplástico se incrementa y los otros mecanismos de deformación se eliminan. Un método que permite obtener materiales con granos ultrafinos ($<1 \mu\text{m}$), es el uso de polvos preparados por métodos químicos o de sol-gel. Los polvos se mezclan mecánicamente y se consolidan en un molde con una prensa hidráulica. Por ejemplo, la mezcla de polvos de aluminio del tipo 2124, con 20% de polvos de carburo de silicio se comporta superplástica a rapidezces de deformación semejantes a las usadas en los procesos de forjado. Este método de polvos ha permitido fabricar materiales cerámicos que pueden deformarse hasta 1000%, en tensión, alejando la idea clásica de que los cerámicos son frágiles. De hecho, estos cerámicos, como los polvos de óxido de zirconio tetragonal combinado con 3 % de óxido de itrio son posibles de deformarse hasta 800% a 1450°C . Este material cristalino, que funde a más de 2000°C , normalmente no se reblandece como el vidrio al llegar a las cercanías de su punto de fusión, ya que su estructura cristalina se mantiene rígida, mientras que el vidrio que es básicamente un óxido de silicio, no presenta estructura cristalina. Recientemente, se ha desarrollado la técnica de introducir hidrógeno en las fronteras de grano del material metálico. Se ha encontrado que aumenta la deformación superplástica y la rapidez del proceso.

Las técnicas superplásticas han encontrado también un gran campo de aplicación en el conformado de cerámicas, permitiendo deformarlas como si fueran metales. Este hecho permitirá ver, en poco tiempo, productos cerámicos nunca logrados.

Con el descubrimiento de las cerámicas superconductoras (csc), se presentó el problema de obtener alambres a partir de este frágil material, para la fabricación de bobinas. En el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México desarrollamos un proceso que consiste en embeber una barra de superconductor cerámico (scc), del tipo YBaCuO, en una matriz de metal superplástico (msp) como el cadmio-zinc. Se encontró que al deformar el conjunto scc-msp, la cerámica se podía deformar plásticamente al igual que el metal, llegando hasta un 300% de deformación. El proceso de extrusión del conjunto también fue un éxito, lográndose obtener “alambres” de material superconductor, forrados con el material metálico superplástico. Los alambres resultantes se podían doblar y enrollar sin que la cerámica interior se rompiera, tal como lo pudimos observar al remover el “forro” metálico disolviéndolo en ácido, dejando el alambre cerámico al descubierto, con la forma de orquilla que se le había dado antes de remover el metal. El problema que aún queda por resolver es el lograr una sección uniforme en la cerámica superconductora.

Un problema crítico que se presenta durante el conformado superplástico es la cavitación o sea la formación de huecos dentro del material al sobrepasar un 500% de deformación. Estos huecos que se forman por causa del deslizamiento de los granos debilitan al material, limitando así sus aplicaciones. En algunos casos se ha logrado eliminar la cavitación utilizando presión hidrostática durante el conformado, sin embargo, este proceso no es práctico.

Finalmente, en una recopilación reciente sobre el fenómeno de la superplasticidad, M.C. Paterson [8] encuentra evidencia de que a 400 km por debajo de la corteza terrestre existen deformaciones superplásticas en las capas de olivina (nombre de un muy conocido mineral), producidas a extremadamente bajas rapidezces de deformación ($10^{-14}/s$). A tan baja rapidez de deformación los mecanismos superplásticos podrían quizás operar en materiales con granos gruesos y no solo los granos finos de los que se ha hablado hasta ahora. El mismo autor propone que el movimiento de los glaciares podría ser debido a deformaciones superplásticas de las capas inferiores de hielo.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, podemos decir que, a pesar de que los mecanismos microscópicos que originan la deformación SP no están comprendidos a profundidad en la actualidad, es posible diseñar procesos que permitan obtener productos a nivel industrial utilizando las propiedades SP de los metales, abriendo así un nuevo capítulo en el conformado de metales, que cambiará por completo el panorama actual de la industria metal-mecánica.

Referencias

- [1] O. D. Sherby, R. D. Caligiuri, E. S. Kayali y R. A. White. *Advances in Metal Processing: Fundamentals of Superplasticity and its Applications*, p. 133. Plenum Press, N.Y. 1981.
- [2] G.D. Bengough, *J. Inst. Metals*. **7**,123 (1912).
- [3] C.E. Pearson, *J. Inst. Metals* **54**, 111 (1934).
- [4] A.A. Bochvar , Izvest. Akad. Nauk SSSR, OTN, **N5**, 743 (1943).
- [5] E.E. Underwood, *J. Metals* **14**,914 (1962).
- [6] F. Wakai, S. Sakaguchi y Y. Matsuno. *Advanced Ceramic Materials* **1**, 259-263 (1986).
- [7] Mitsuo O. Ramos Azpeitia. Tesis Doctoral U.A.S.L.P. Agosto 2012.
- [8] M.S. Paterson *Materials Research Society* **196** , 306-312. (1990).

Lecturas complementarias

K.A. Padmanabhan y G.J. Davies. *Superplasticity* (Springer-Verlag) Berlin (1980).

Torres Villaseñor, Gabriel. “Metales que se comportan como plásticos”. *Investigación y Ciencia (Scientific American)* No. 248, mayo 1997, pp 80-85.

“Zinalco, un nuevo material para la industria”. *Tecno Industria, (Conacyt)* No. 13, diciembre 1993-enero1994.

Generalidades sobre procesos de severa deformación plástica

J.R González-Parra¹, A. Barba-Pingarrón^{1*}

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México

E-mail: rafael.parra@comunidad.unam.mx

1. Introducción

El tamaño de grano de los diversos materiales es de relevancia ya que gran parte de las propiedades físicas y mecánicas se encuentran directamente influidas por el tamaño de grano. Los procesos de deformación plástica severa conocidos en inglés como “*severe plastic deformation*” (SPD) consiguen el refinamiento del tamaño de grano hasta dimensiones nanométricas. Dichos procesos se definen como procesos de conformado metálico en los cuales, a través de la imposición de un alto nivel de deformación de la probeta, se obtiene un metal de grano ultrafino [1]. Los materiales de grano ultrafino (UFG) presentan tamaños de granos menores a 1000 nm y también pertenecen al grupo de materiales nanoestructurados ya que presentan características asociadas a tamaños de grano menores a 100 nm [2]. Además, los procesos SPD deben tener la capacidad de aplicar un gran nivel de deformación en el total de un volumen controlado, sin embargo, se considera que estos procesos no deben modificar la forma del material.

Los diversos procesos de deformación plástica severa se enfocan en la disminución del tamaño de grano consiguiendo dimensiones nanométricas, lo cual modifica el comportamiento de las diversas propiedades de los materiales confiriendo elevados esfuerzos de fluencia así como resistencia a la fractura, además de modificar el comportamiento de diversas propiedades como la resistencia a la corrosión, el comportamiento a la fatiga a bajos y altos ciclos, entre otras.

Para lograr este cometido se han desarrollado una amplia variedad de procesos los cuales serán abordados a lo largo de este capítulo. En general, los procesos SPD consisten en la aplicación de un alto grado de deformación a una tasa relativamente baja

(<10² s⁻¹) [2] usando esfuerzos cortantes en los materiales para lograr el refinamiento del tamaño de grano por medio de mecanismos de recristalización. En el caso de las propiedades mecánicas los esfuerzos de fluencia, máximo y de fractura, la rigidez y la dureza de los materiales se ven incrementados. También, la resistencia a la corrosión, la fatiga, y el nivel de la superplasticidad por lo cual este tipo de procesamiento de materiales abren un nuevo camino al estudio de las diversas propiedades generadas.

Los procesos de deformación plástica severa se diferencian de los procesos termo mecánicos tradicionales debido al tamaño de grano que se puede obtener el cual se encuentra en el rango submicrométrico y nanométrico, Además los procesos SPD generan predominantemente estructuras de grano de ángulo elevado con una alta densidad de dislocaciones en el interior del grano, mientras que los procesos de deformación plástica tradicional presentan la formación de fronteras de ángulo bajo.

El principal objetivo de los procesos SPD consiste en la obtención de materiales de bajo peso, pero con alta resistencia mecánica. Debido a las propiedades obtenidas, el campo de aplicación de los materiales sometidos a este tipo de modificación varía desde las biomédicas hasta las eléctricas. Por ejemplo, la aplicación de implantes biomédicos de Mg debido a las propiedades mecánicas y la baja densidad del material, lo cual lo convierte en un sustituto adecuado al empleo de aleaciones de hierro [1].

A lo largo de este capítulo se describirán de forma general los procesos de deformación plástica severa, comenzando por los elementos históricos de su desarrollo, los fundamentos del mecanismo de deformación y endurecimiento. Además de describir los procesos desarrollados y las propiedades de los materiales obtenidos.

2. Historia de los procesos de deformación plástica severa

A lo largo de la historia se han empleado los procesos de deformación plástica severa, el primero de ellos del cual se tiene registro es la forja y doblado realizado de forma repetitiva por los artesanos para la elaboración de espadas de acero alrededor del 500 a.C. Sin embargo, la técnica fue desarrollada y madurada en el siglo III a.C. por los artesanos chinos quienes lo nombraron acero Bai-Lian. Posteriormente, esta técnica fue difundida a través de Japón e India alcanzando el Medio Oriente y propiciando la generación de los aceros de Damasco [3] [4]. La historia moderna de esta técnica comienza en los años treinta con el trabajo de Bridgman el cual se compendia y publica como libro en 1950 donde plantea las bases científicas de la deforma-

ción plástica severa a través del uso de presión hidrostática y deformación severa a través de una compresión y deformación por torsión. A mediados de la década de 1950 Bridgman desarrolla las bases científicas de la técnica denominada como **High Pressure Torsion** (HPT) donde evalúa el desplazamiento angular a la fractura de un hierro de fundición sometido a cargas de compresión.

Posteriormente, el equipo de Segal et al. [3] desarrolló en 1977 el proceso conocido como **Equal Channel Angular Pressing** (ECAP), el cual es el proceso más usado dentro de los procesos de deformación plástica severa (SPD) y desde 1990 ha venido siendo aplicado a una gran variedad de materiales.

Gracias a la serie de adelantos tecnológicos desarrollados en la década de 1980, Valiev et al. [3] observaron que los procesos SPD generan el refinamiento de grano hasta niveles nanométricos alcanzándose tamaños inferiores a los obtenidos en procesos termo mecánicos tradicionales.

Desde la década de los noventa los procesos SPD tuvieron mayor auge y estudio siendo el más popular de ellos el de ECAP, sin embargo, diversos equipos de investigación desarrollaron otras técnicas como el caso de **Accumulative Rolling Bonding** (ARB), **Multiple Direction Forging** (MDF) y **Twist Extrusion** (TE) [4].

Actualmente, el estudio y desarrollo de nuevos procesos de deformación plástica severa, así como su aplicación en diversos materiales sigue en auge. A pesar del desarrollo tecnológico actual y el atractivo incremento en las propiedades de los materiales generados por estos métodos la aplicación industrial aún es escasa. Esto es debido a la poca capacidad de producción de la mayoría de los métodos los cuales no permitirían el empleo de estos dentro de una escala de producción continua. Esta desventaja ha sido ya observada por los diversos grupos de investigación a nivel mundial los cuales han desarrollado diversos métodos siendo el más prometedor el denominado **accumulative rolling bonding** (ARB).

3. Fundamentos de la deformación plástica severa

La cantidad de deformación aplicada durante los procesos de deformación plástica severa genera el refinamiento de grano, este comportamiento puede ser modelado a través de la siguiente ecuación [5]:

$$d = \frac{K}{\sqrt{\rho}} \quad (1)$$

De donde d representa el tamaño de grano, K una constante con valor experimental aproximado de 10 y ρ es la densidad de dislocaciones. Dado que la densidad de dislocaciones puede reescribirse en función del esfuerzo aplicado:

$$\sqrt{\rho} = \frac{\sigma}{M\alpha\mu b} \quad (2)$$

Donde σ representa el esfuerzo, M es el factor de Taylor, α es una constante con valor de 0.5, b es la longitud del vector de Burgers y μ es el esfuerzo cortante. Al sustituir (2) en la ecuación (1) se obtiene:

$$d = \frac{KM\alpha\mu b}{\sigma} \quad (3)$$

La ecuación (3) indica que mientras mayor sea el esfuerzo aplicado al material el tamaño de grano tenderá a disminuir.

Por otra parte, debido al alto nivel de deformación que presentan los materiales UFG se requiere la activación de diversos mecanismos de deformación tales como el deslizamiento de dislocaciones, maclado, redistribución elemental, transformación de fase, rotación y crecimiento de grano. Además de que la estructura cristalina y la energía de fallas de apilamiento juegan un papel crítico en la determinación del mecanismo de deformación. Los materiales FCC con baja energía de apilamiento (aprox. 7 mJ/m²), se considera que la imposición de elevada deformación y esfuerzos cortantes conllevan la formación de nano-maclas [2]. Los procesos de deformación SPD para materiales con estructura cristalina BCC han sido escasamente estudiados, sin embargo, se considera que pueden comportarse de forma similar a los de estructura cristalina FCC con alta energía de fallas de apilamiento (220-45 mJ/m²). Brevemente, el refinamiento del grano para materiales BCC depende en gran medida de la formación de estructuras de dislocaciones que generan fronteras de dislocaciones y fronteras de grano de orden nanométrico las cuales se forman de manera continua atrapando las dislocaciones conforme la deformación aumenta [2].

Los materiales con estructura cristalina HCP presentan menor cantidad de sistemas de deslizamiento y simetría por lo que el proceso de deformación plástica severa presenta diferencias en comparación con los materiales de estructura cúbica cristalina. Se contempla que el mecanismo de deformación de materiales de estructura HCP sometidos a deformación plástica severa (SPD) depende de la capacidad de formación de maclas, además del deslizamiento de dislocaciones y de fronteras de grano.

La resistencia a la tracción y los esfuerzos de cedencia del material se ve notablemente mejorado por la reducción del tamaño de grano. Sin embargo, la ductilidad se ve reducida, dicha disminución ha sido atribuida a dos posibles procesos [4]. El primero de ellos consiste en el hecho de que la diferencia de densidad de dislocaciones en el interior y en la frontera de grano conlleva a diferente tasa de recrystalización, reduciendo el endurecimiento por deformación en comparación con materiales de tamaño de grano regular. La segunda de ellas consiste en la formación de granos de tamaño micrométricos inmersos en un mar de granos nanométricos generando una microestructura bimodal lo cual, debido a las diversas propiedades de los granos obtenidos, conlleva a la baja ductilidad de los materiales sometidos a procesos SPD.

El comportamiento mecánico de los materiales policristalinos con tamaño de grano regular ha sido modelado por medio de la ecuación de Hall-Petch la cual indica que el esfuerzo de fluencia (σ_y) del material se verá modificado de forma inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tamaño de grano (d), descrito en la siguiente ecuación [1][4]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (4)$$

Donde σ_0 representa el esfuerzo de fricción y K es una constante para el material dado. El valor de K depende también del sistema cristalino del material ya que, para sistemas con baja cantidad de sistemas de deslizamiento, como el HCP, el parámetro K será mayor en comparación con el obtenido para sistemas FCC el cual presenta mayor cantidad de sistemas de deslizamiento.

La ecuación (4) se aplica para materiales donde el endurecimiento es por la frontera de grano y la disminución en el tamaño de grano conlleva el aumento del esfuerzo de tracción sin disminuir la tenacidad [1]. Sin embargo, una vez que el tamaño de grano disminuye por debajo de los niveles micrométricos (<10 μm) el proceso de endurecimiento del material ya no se encuentra modelado por dicha ecuación requiriendo la modificación de esta, y lleva a la siguiente ecuación [5]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2} + \alpha MGb\sqrt{\rho} \quad (5)$$

De donde $\alpha = 0.25$, es el factor de Taylor, G representa el módulo de corte, b es el vector de Burgers y ρ es la densidad total de dislocaciones. Esta ecuación (5) indica que la resistencia del material depende del tamaño de grano y de la densidad de dislocaciones en el interior del grano.

4. Procesos de deformación plástica severa (SPD)

A lo largo de la historia se han desarrollado diversos métodos para la generación de materiales de grano ultrafino (UFG) y nanoestructurados. Dependiendo del tipo de aproximación, estos métodos se pueden clasificar como “*bottom-up*” y “*top-down*”. Brevemente, los métodos tipo “*bottom-up*” consisten en la generación de enlaces entre átomos o nanopartículas hasta conseguir la generación de un sólido mientras que en el caso de los métodos tipo “*top-down*” se emplean materiales con tamaño de grano regular, el cual es refinado por medio de la aplicación de deformación cortante hasta obtener granos UFG o nanocristalinos. Los procesos de deformación plástica severa SPD son el método “*top down*” más empleado [2]. Los procesos SPD deben tener la capacidad de imponer una deformación elevada empleando una alta presión hidrostática para evitar la alteración de las dimensiones de la pieza, lo cual es un reto tecnológico por las condiciones solicitadas. A lo largo de los últimos 50 años se han desarrollado diversos procesos para la deformación plástica severa. A continuación se describen algunos de los procesos de deformación plástica severa más comunes, siguiendo la agrupación sugerida por Estrin et al. [4].

Procesos básicos

Existe una variedad de procesos de deformación plástica severa desarrollados a lo largo de la historia, Faraji et al. [3] muestra una revisión profunda de cada uno de ellos. Estrin et al. [4] clasifica los métodos SPD como procesos principales o procesos derivados, los cuales se describirán brevemente:

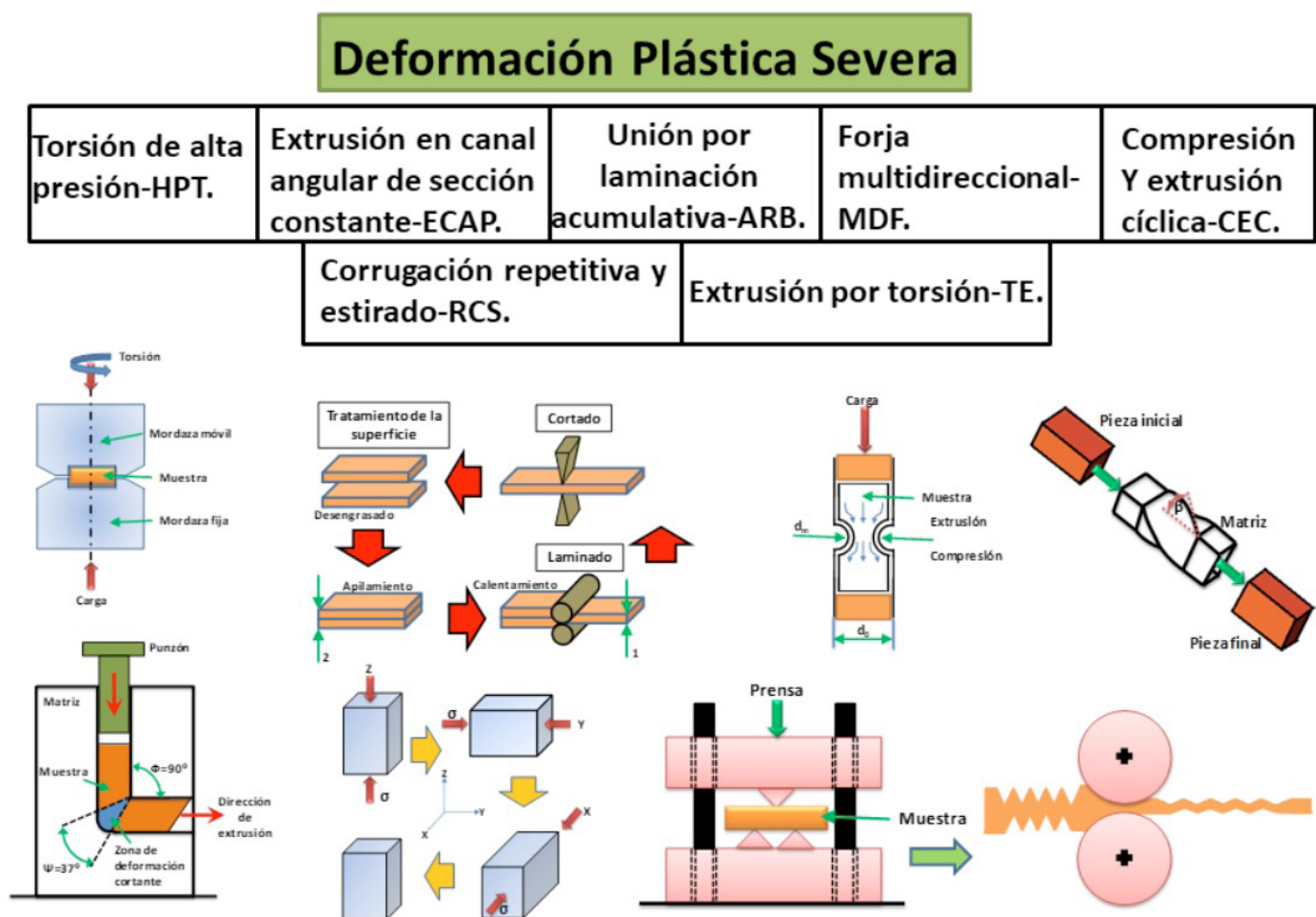


Figura 1. Esquemas de los principales procesos de Deformación Plástica Severa (SPD), obtenido de Jairo Muñoz Bolaños, Tesis Doctoral. "Propiedades Mecánicas y Microestructurales del Hierro ARMCO sometido a Severa Deformación Plástica Mediante Presión en Canal Angular de Sección Constante (ECAP). UPC, 21 de Julio de 2016. Director de Tesis: Dr. José María Cabrera Marrero.

- *High Pressure Torsion* (HPT)

En este proceso se combinan dos elementos diferentes, siendo la aplicación de una elevada presión en conjunto con una deformación por torsión. Esta técnica desarrollada por Bridgman en los cincuenta presenta un amplio apoyo en la comunidad científica debido a que permite el refinamiento del grano con una alta eficiencia, sin embargo, las probetas que pueden ser procesadas presentan características que limitan su uso, ya que únicamente pueden emplearse muestras pequeñas con forma de disco con un máximo de 15 mm de diámetro y un espesor de 1 mm [4].

- *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP)

Esta técnica se debe a Segal et al. [1] en 1977 y actualmente es una de las que se encuentra mayormente desarrollada. El proceso consiste en la aplicación de un esfuerzo cortante a la probeta cuando pasa a través de dos canales con las mismas dimensiones. Debido a la geometría del proceso, las dimensiones transversales de las probetas no se ven modificadas lo cual permite la aplicación repetitiva del proceso generando la acumulación de grandes cantidades de deformación.

- *Multi-directional forging* (MDF)

El proceso de forja multidireccional estudiado por Ghosh y Belyakov et al. [3] fue generado durante los primeros años de la década de 1990 y consiste en la aplicación de múltiples operaciones de forja libre en direcciones ortogonales. Esta técnica se realiza por debajo de la temperatura de fusión del material empleando temperaturas que van desde 0.1 hasta 0.5 veces la temperatura de fusión del material [4]. Además, permite el refinamiento de grano hasta niveles ultrafinos de materiales frágiles y de gran tamaño, sin embargo, presenta variaciones en la homogeneidad de la deformación aplicada. Debido a las características de esta técnica y su relativa fácil aplicación para materiales de gran tamaño presenta un amplio potencial de aplicación a nivel industrial [3].

- *Accumulative roll-bonding* (ARB)

Esta técnica desarrollada por Saito et al. en 1998 se basa en el proceso de rolado de metales en el cual se disminuye el espesor de una muestra debido al paso a través de rodillos que generan la deformación plástica del material. Para el caso de ARB, la muestra pasa a través de un par de rodillos que generan la reducción del espesor

al 50 % de su dimensión original. Posteriormente, la muestra se corta por la mitad y se apilan una encima de la otra consiguiendo nuevamente el espesor original de la muestra [4]. Para asegurar la correcta unión entre ambas mitades, así como disminuir la existencia de óxidos e impurezas, la interfase es sometida a procesos de limpieza tales como desengrasado y remoción de partículas por medio del cepillado. El proceso de rolado, corte y apilado es realizado de forma cíclica, lo cual conlleva a una aplicación acumulada de altos niveles de deformación.

- *Twist extrusion* (TE)

Esta técnica fue introducida por Beygelzimer en 2002 y consiste en la extrusión de un material a través de un dado que propicie un giro. Esta técnica consiste en la extrusión de un material a través de un dado mientras este gira manteniendo la sección transversal. Las características de esta técnica generan que el refinamiento de grano sea diferente a lo largo de la probeta ya que la deformación incrementa desde la zona central hacia la periferia [3]. Sin embargo, modificando la posición de ingreso de la probeta en cada ciclo se puede generar una estructura más homogénea. Debido a estas características la hacen propicia para ser empleada a gran escala [4].

- *Procesos derivados*

La amplia versatilidad de los métodos de deformación plástica severa (SPD) ha permitido la generación de diversos procesos los cuales se encuentran mayoritariamente basados en los procesos SPD anteriormente descritos. La generación de estos nuevos procesos presenta ciertas ventajas tales como la simplificación de diseños, disminución de cargas aplicadas, capacidad de procesamiento de piezas de mayor tamaño y la potencial aplicación en procesos de producción en serie. En la revisión mostrada en la Ref. [3] los autores indican la presencia de al menos 29 procesos considerados como derivados de los procesos básicos SPD, dentro de estos procesos se observa la tendencia del procesamiento de tubos y elementos de pared delgada.

5. Propiedades de los materiales sometidos a procesos SPD

Las propiedades de los materiales obtenidos por medio de SPD son únicas debido al tamaño de grano ultrafino generado. Las diversas propiedades obtenidas serán descritas a continuación:

- *Resistencia mecánica*

Diversos estudios [1] han demostrado que los materiales con grano submicrométrico presentan elevada resistencia y ductilidad comparado con metales convencionales. De forma general, se considera que, al incrementar la deformación aplicada, la resistencia aumenta mientras que la elongación disminuye. La figura 1 fue elaborada con base en los resultados mostrados por Kapoor et al. [5] en la investigación de diversos materiales metálicos sometidos a distintos procesos de deformación plástica severa. La figura 1 muestra que una vez realizado el proceso ECAP la resistencia del material aumenta y la elongación disminuye en comparación con el material de tamaño de grano regular, representando el comportamiento mecánico generalmente aceptado para los materiales SPD. Del mismo modo, en el caso de un hierro Armco [1] se ha observado el aumento de la resistencia a la tracción de un 250% mayor después de un paso de ECAP y hasta del 266% tras 8 pasos de ECAP con una disminución del 20% en la elongación. Estos ejemplos ilustran el comportamiento mecánico de los materiales SPD confirmando la influencia del tamaño del grano submicrométrico en las propiedades mecánicas. El aumento de dichas propiedades ha sido modelado por medio de las diversas teorías discutidas anteriormente en la sección 3. Diversas aleaciones de aluminio y aceros han sido estudiadas y presentan un comportamiento similar.

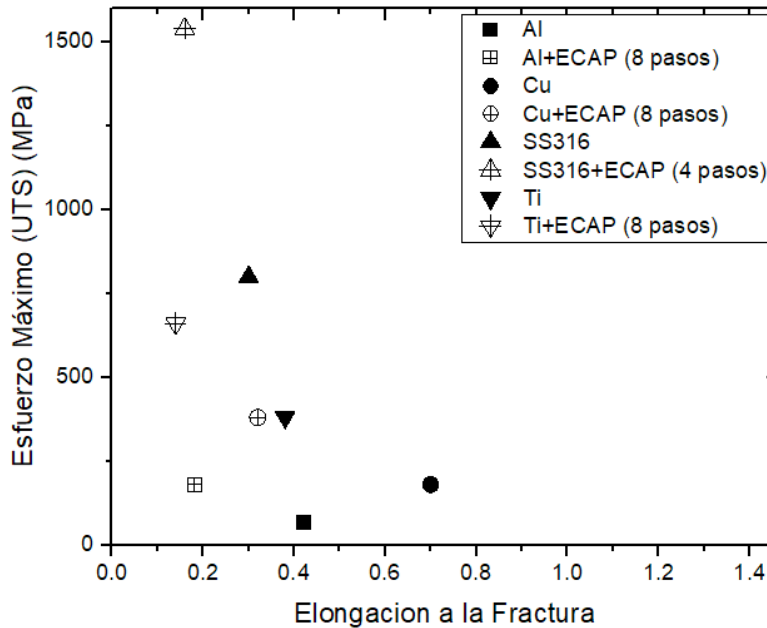


Figura 2. Esfuerzo máximo vs. elongación de diversos materiales sometidos a procesos ECAP

Los diversos factores que pueden influir en el comportamiento mecánico de los materiales procesados han sido estudiados por diversos grupos. Entre ellos, el efecto de la composición de la aleación en la resistencia a la tracción de un acero al carbono ha mostrado que el incremento del contenido de C aumenta la resistencia a la tracción [6]. La figura 2 ilustra este concepto, mostrando el incremento de la resistencia en probetas de diversa composición sometidas a un solo paso del proceso SPD. Por otra parte, la influencia de la temperatura a la cual se realiza la prueba ha sido estudiado por Park et al. [7] mostrando que conforme la temperatura aumenta la resistencia a la tracción disminuye mientras que el porcentaje de elongación aumenta.

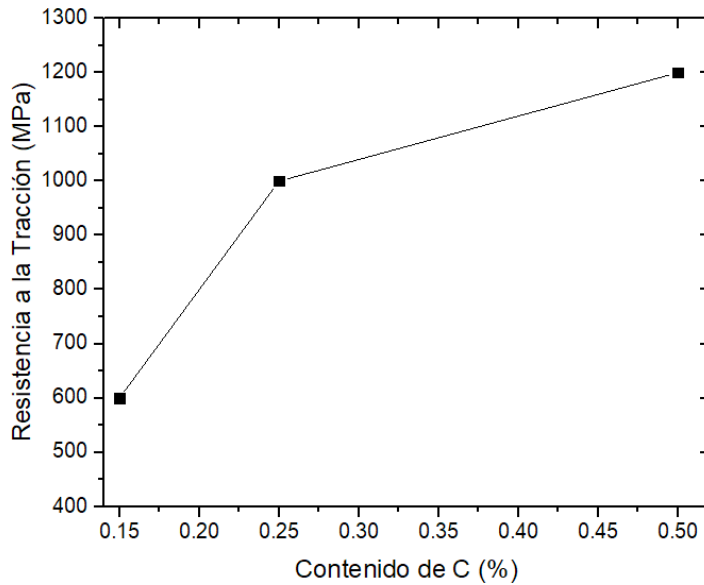


Figura 3. Contenido de C vs. resistencia a la tracción de un acero al C sometido a 1 paso de ECAP

- *Dureza*

Los materiales metálicos que han sido sometidos a procesos de deformación plástica severa han mostrado incrementos en la microdureza atribuido a la disminución del tamaño de grano y el aumento de la densidad de dislocaciones en el interior del grano. Sin embargo, en ocasiones se puede presentar una falta de homogeneidad en la microestructura lo cual del mismo modo conlleva la heterogeneidad de la dureza, este problema puede ser resuelto incrementando el número de pasos en el proceso de deformación plástica severa lo cual generará una mayor homogeneidad del refinamiento de grano [3].

- *Fatiga*

El comportamiento a la fatiga de los materiales metálicos ha sido estudiado desde hace más de 150 años y se ha demostrado que el comportamiento cíclico esfuerzo-deformación no se ve influenciado por el tamaño de grano, específicamente en el caso de materiales de tamaño de grano micrométrico. Sin embargo, cuando el material adquiere un tamaño de grano submicrométrico se han observado cambios en el comportamiento a la fatiga. Los parámetros que han mostrado el efecto del tamaño de grano han sido el límite elevado de ciclos de fatiga conocido en inglés como **High Cycle Fatigue** (HCF) y el límite inferior de ciclos de fatiga nombrado en inglés como **Low Cycle Fatigue** (LCF), cada uno de ellos representa diversos procesos en el comportamiento a la fatiga del material. El HCF se asocia con la resistencia del material al inicio de una fractura mientras que el LCF representa la tolerancia del material a los defectos cuando la vida a fatiga se encuentra controlada por la propagación de grieta [4]. Los estudios conducidos por Patlan et al. [8] han demostrado que el HCF incrementa ligeramente en comparación con la resistencia del material. En comparación, para el caso del límite inferior de ciclos de fatiga (LCF) el comportamiento es poco alentador, ya que sin importar el tipo de proceso SPD empleado, el LCF disminuye siendo menor que en los materiales de grano regular. Sin embargo, otra serie de estudios realizados por Vinogradov et al. [9] han demostrado que sí es posible el aumento del HCF y el LCF para materiales de grano nanoestructurado. Para el caso de los materiales SPD se considera que la fatiga se encuentra principalmente influida por las fronteras de grano ya que estas modifican el proceso de recristalización y crecimiento de grano además del comienzo y propagación de grietas [3].

- *Corrosión*

La corrosión es una de las propiedades que depende en gran medida del tamaño de grano. Usualmente, se considera que las fronteras de grano son regiones altamente activas las cuales al existir en mayor cantidad propiciarán una mayor velocidad de corrosión, por lo que al someter al material a un proceso SPD y obtener una estructura de grano ultrafino, se espera observar una disminución en la resistencia a la corrosión. Además, los procesos SPD generan una diferencia de potencial superficial contribuyendo al incremento de la velocidad de corrosión del sistema [4]. En el mejor conocimiento de los autores hasta este momento únicamente se ha evaluado el comportamiento a la corrosión de Cu sometido a ECAP observándose el aumento de la resistencia a la corrosión del sistema, incluso a la denominada corrosión bajo esfuerzos (SCC) y corrosión-fatiga. Además, el mecanismo de corrosión se ve modificado pasando de ser localizada a corrosión homogénea.

- *Biocorrosión*

Uno de los posibles campos de aplicación de los materiales procesados por SPD es el de los implantes biomédicos, por lo que se han realizado diversos estudios de biocorrosión en electrolitos que simulen los fluidos corporales a los cuales estarán expuestas las probetas. Uno de los materiales que ha sido probado hasta ahora es el Ti el cual tras ser sometido a un proceso de deformación plástica severa muestra un mejor comportamiento a la corrosión en fluidos biológicos en comparación con el Ti con tamaño de grano regular [4].

- *Biocompatibilidad*

Diversos estudios se han generado mayoritariamente en aleaciones de Ti sometidas a tratamientos de deformación plástica severa. Los resultados obtenidos muestran un aumento en la biocompatibilidad del material, además del incremento de la mojabilidad superficial y proliferación celular. También se ha observado que la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie del material procesado por SPD ejerce un efecto protector evitando la liberación de iones de Ti hacia el cuerpo humano. A pesar de los prometedores resultados obtenidos aún se requiere mayor investigación para confirmar este comportamiento [4].

- *Tolerancia a la radiación*

Otra de las propiedades de interés que presentan los materiales de grano ultrafino obtenidos por SPD es su elevada tolerancia a la radiación. Este comportamiento es debido a que las fronteras de grano actúan como pozos de absorción de los defectos puntuales inducidos por la radiación. Actualmente, los trabajos para comprender este fenómeno se encuentran en desarrollo [4].

- *Estabilidad térmica*

Debido al refinamiento de grano el proceso SPD está orientado hacia el aumento de la resistencia a la tracción y al incremento de la resistencia mecánica de los diversos materiales metálicos, sin embargo, la generación de granos nanoestructurados contribuye en la modificación de las demás propiedades físicas. Regularmente, la estabilidad térmica se ve disminuida en comparación con un material de grano común sometido a la misma deformación, generándose la recristalización incluso a temperatura ambiente [4]. Se han desarrollado diversos procesos para el aumento de la estabilidad térmica, se considera la estabilización por medio de la adición de

solutos, por la presencia de partículas modificada por la nanoestructura, liberación de esfuerzos internos por medio de tratamientos térmicos e ingeniería de fronteras de grano.

- *Propiedades difusivas*

Las propiedades difusivas en los materiales sometidos a deformación plástica severa se encuentran en controversia, ya que presentan un comportamiento contradictorio incrementando o disminuyendo de acuerdo con el tipo de átomo en difusión. Sin embargo, se considera que la difusión se encuentra favorecida por las fronteras de grano. Estrin et al. [4] indica que para un Ti sometido a ECAP la difusión de Co presenta una tasa menor que la de Ag en el mismo tipo de Ti procesado por SPD. Este comportamiento se asocia con el mecanismo de difusión indicando que el movimiento del Co a través de los espacios intersticiales se ve ralentizado en comparación con el mecanismo de difusión sustitucional de Ag. También se considera que el SPD genera la formación de caminos de difusión ultra rápidos y la formación de redes de nano y microporosidades en las fronteras de grano aumentando las tasas de difusión.

- *Almacenamiento de H_2*

Las nuevas tecnologías energéticas han considerado al H_2 como un candidato con alto potencial para la generación de energía, sin embargo, los peligros que conlleva su almacenamiento han propiciado que este sea almacenado como un compuesto metálico siendo el de mayor relevancia el MgH_2 . Las probetas de Mg nanoestructuradas muestran una mayor cinética promoviendo la transferencia del H_2 en comparación con el Mg con tamaño de grano regular, esto se atribuye a la cantidad de defectos de red principalmente las fronteras de grano.

- *Magnéticas*

El refinamiento de grano a través de los procesos SPD genera la modificación de las propiedades magnéticas promoviendo la disminución de la temperatura de Curie en comparación con los materiales de tamaño de grano regular.

Agradecimientos

Los autores externan su gratitud a la Dirección de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su apoyo para el desarrollo de este proyecto a través de los Programas PAPIME PE100218 “Programa para la Actualización y Mejora de la Enseñanza y Aprendizaje de temas de Materiales, Manufactura e Ingeniería de Superficies”, PAPIIT IT101318 “Desarrollo de Tecnologías de Superficie para la Optimización de Componentes y Sistemas” y PAPIIT IT101221 “Desarrollo de Tecnologías Alternativas de Modificación de Superficies para la Mejora de Materiales de Potencial Industrial”.

Referencias

- [1] A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D. Yang, F. Micari, G. Lahoti, P. Groche, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski, A. Yanagida, *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, **57**, 716 (2008).
- [2] Y. Cao, S. Ni, X. Lao, M. Song, Y. Zhu, *Materials Science and Engineering R*, **133**, 1 (2018).
- [3] G. Faraji, H. Seop Kim, H. Torabzadeh Kashi, *Severe Plastic Deformation, Methods, Processing and Properties*, 1° Ed., Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2018).
- [4] Y. Estrin, A. Vinogradov, *Acta Materialia*, **61**, 782 (2013).
- [5] A.K. Tyagi and S. Banerjee, *Materials Under Extreme Conditions*, p. 717, Vol. 1, 1 Ed. Elsevier (2017).
- [6] K. Aoki, A. Azushima, *Materials Science Forum*, **539**, 2884 (2007).
- [7] K. Park, S. Han, D. Shin, Y. Lee, K. Lee, K. Sub Lee, *ISIJ International*, **44**(6), 1057 (2004).
- [8] V. Patlan, A. Vinogradov, K. Higashi, K. Kitagawa, *Mater Sci Eng A.*, **300**, 171 (2001).
- [9] A. Vinogradov, T. ishida, K. Kitagawa, V.I. Kopylov, *Acta Mater.*, **53**(8), 2181 (2005).
- [10] K. Edalati, A. Bachmaier, et al. (2022) “Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances”, *Materials Research Letters*, 10:4, 163-256, DOI: 10.1080/21663831.2022.2029779
- [11] A. Ghiotti, S. Bruschi, E. Simonetto, T. Magro, L. Madej. “Severe plastic deformation by Constrained Backward Flowforming”, *CIRP Annals*, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2022.04.013>

- [12] R.N. Harsha, V. Mithun, B. Satish. "Severe Plastic Deformation - A Review". *Materials Today: Proceedings*. Volume 5, Issue 10, Part 3, 2018, Pages 22340-22349, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.600>.
- [13] N. Hussein R. Naser. M.H Alaa Aljassani, M. Mohsin. "Effect of ECAP on microstructure, mechanical and tribological properties of aluminum and brass alloys: A review". *Materials Today: Proceedings*. 26, 2020, 2302-2307.
- [14] Z. Husaain, A. Ahmed, O. M. Irfan, F. Al-Mufadi. "Severe Plastic Deformation and Its Application on Processing Titanium: A Review". *International Journal of Engineering and Technology*, Vol. 9, No. 6, 2017. p..426-431. DOI: 10.7763/IJET.2017.V9.1011.
- [15] M. Cabibbo , (Ed.). (2017). "Severe Plastic Deformation Techniques". *IntechOpen*. <https://doi.org/10.5772/66556>.
- [16] N Llorca-Isern, A Biserova-Tahchieva, I Lopez-Jimenez, I Calliari, J.M. Cabrera. "Influence of severe plastic deformation in phase transformation of superduplex stainless steels". 2019. *Journal of materials science* 54 (3), 2648-2657.
- [17] T Khelfa, MA Rekik, JA Muñoz-Bolaños, JM Cabrera-Marrero, M Khitouni. "Microstructure and strengthening mechanisms in an Al-Mg-Si alloy processed by equal channel angular pressing (ECAP)". 2018. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 95 (1), 1165-1177.
- [18] AP Zhilyaev, A Morozova, JM Cabrera, R Kaibyshev, TG Langdon. "Wear resistance and electroconductivity in a Cu-0.3 Cr-0.5 Zr alloy processed by ECAP". 2017. *Journal of Materials Science* 52 (1), 305-313.
- [19] R Tejedor, K Edalati, JA Benito, Z Horita, JM Cabrera. "High-pressure torsion of iron with various purity levels and validation of Hall-Petch strengthening mechanism". 2019. *Materials Science and Engineering: A* 743, 597-605.
- [20] T Khelfa, JA Muñoz-Bolaños, F Li, JM Cabrera-Marrero, M Khitouni. "Microstructure and mechanical properties of AA6082-T6 by ECAP under warm processing". 2020. *Metals and Materials International* 26 (8), 1247-1261.
- [21] S Elizalde, M Ezequiel, IA Figueroa, JM Cabrera, C Braham, G Gonzalez. (2021) "Microstructural evolution and mechanical behavior of an al-6061 alloy processed by repetitive corrugation and straightening". *Metals* 10 (4), 489.
- [22] S Sadi, A Hanna, H Azzeddine, C Casas, T. Baudin, AL Helbert, F Brisset, J.M. Cabrera. "Characterization of microstructure and texture of binary Mg-Ce alloy processed by equal channel angular pressing". 2021. *Materials Characterization* 181, 111454.

- [23] L Romero-Resendiz, V Amigó-Borrás, A Vicente-Escuder, S Elizalde, J. M. Cabrera. “**Effect of the microstructure generated by Repetitive Corrugation and Straightening (RCS) process on the mechanical properties and stress corrosion cracking of Al-7075 alloy**”. 2021. *Journal of Materials Research and Technology* 15, 4564-4572.
- [24] T Khelfa, JA Muñoz-Bolaños, F Li, JM Cabrera-Marrero, M Khitouni. “**Strain-Hardening Behavior in an AA6060-T6 Alloy Processed by Equal Channel Angular Pressing**”. 2021. *Advanced Engineering Materials* 23 (1), 2000730.
- [25] L Romero-Resendiz, JM Cabrera, S Elizalde, V Amigó-Borrás. “**Mechanical, stress corrosion cracking and crystallographic study on flat components processed by two combined severe plastic deformation techniques**”. 2022. *Journal of Materials Research and Technology* 18, 1281-1294.

Mecanosíntesis asistida por tratamiento térmico como método de obtención de cerámicos avanzados

O. Rosales-González^{1*}, F. Pedro-García^{2*}, A. Barba-Pingarrón²,
A.M. Bolarín-Miró¹, F. Sánchez-De Jesús¹

¹ Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales,
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

² Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, México

E-mail: omarosales91@gmail.com, frndopdro@hotmail.com

1. Introducción

Los materiales cerámicos avanzados son materiales cuyas propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, catalíticas, etc., los hacen especialmente interesantes para el desarrollo y/o mejora de dispositivos tecnológicos. En recientes años un tipo particular de cerámicos ha atraído la atención del ámbito científico a nivel mundial, los materiales “multiferroicos”. Este tipo de materiales son aquellos que poseen al menos dos de los comportamientos ferroicos primarios (ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad) [1]. El fenómeno multiferroico más estudiado es el llamado magnetoeléctrico que pretende acoplar los órdenes ferroeléctrico y ferromagnético al mismo tiempo. Los materiales que presentan este fenómeno son muy poco comunes ya que ambos comportamientos son mutuamente excluyentes, sin embargo, se ha encontrado que algunos materiales pueden tenerlos, siendo esto atribuido principalmente a defectos y modificaciones a nivel estructural [2]. El desarrollo de estos materiales implicaría grados de libertad extra en el diseño y mejora de nuevos dispositivos.

Un descubrimiento actual sugiere que gran parte de las propiedades novedosas de los materiales cerámicos avanzados se debe a los defectos que surgen en la preparación del material, algunos de ellos son los límites de granos, paredes de dominio, vacancias de oxígeno y valencias mixtas [3], esto aunado con su gran cantidad de

funcionalidades exóticas, indican un tremendo potencial para el descubrimiento y explotación de nuevos comportamientos físicos, a la manera de la famosa declaración de Herbert Kroemer: “La interfaz es el dispositivo” [4], es decir, los señalados como defectos, pueden influir en mayor manera para las propiedades de estos materiales, tomando un especial interés para los investigadores la generación de defectos en la síntesis de materiales para controlar sus propiedades.

Existe una estrecha relación entre los parámetros de: síntesis-procesamiento, estructura-composición, y propiedades-desempeño, en la síntesis de materiales cerámicos avanzados, por lo cual para entender las propiedades y comportamiento es necesario comprender a nivel estructural los materiales [5]. En este sentido una gran diversidad de métodos de obtención han sido estudiados para proveer materiales con propiedades específicas y controlables [6].

Entre los métodos de síntesis que existen, se ha notado una ventaja especial al usar la molienda de alta energía o mecano-síntesis por su capacidad de obtener polvos nanoparticulados muy finos, o compuestos que generalmente emplean altas temperaturas/presiones, o síntesis a temperatura ambiente. Esto se debe principalmente a tres motivos: tiempos de reacción cortos, reducción de las altas temperaturas empleadas en las reacciones de estado sólido y la posibilidad de obtener materiales con propiedades especiales; estas últimas generalmente atribuidas a pequeñas distorsiones en la estructura cristalina que se alejan del equilibrio termodinámico [7].

Debido a lo anterior los parámetros de procesamiento adquieren un especial interés de control de las propiedades que pueden presentar los materiales sintetizados por esta técnica.

2. Parámetros de procesamiento en mecano-síntesis

El proceso de mecano-síntesis consiste, a grandes rasgos, en mezclar los polvos de partida (precursores) en proporciones estequiométricas adecuadas y agregar la mezcla dentro de un molino junto con el medio de molienda (generalmente bolas y viales de acero endurecido). La mezcla es molida por un tiempo hasta que se alcanza un estado de difusión que puede generar productos de los precursores como fases estables o metaestables. La obtención de dichas fases implica un proceso complejo con una serie de variables por controlar para lograr la fase y/o microestructura del producto deseado. Algunos de los parámetros importantes que influyen en la constitución fi-

nal del polvo son: tipo de molino, materiales de molienda (viales y medio de molienda), agentes de control, atmósfera, tiempo de molienda y relación bolas: polvo.

Algunos aspectos que cabe destacar en cuanto a las variables de síntesis es el tipo de molino, ya que de este dependen la velocidad de molienda, tiempo de molienda e incluso la relación bolas: polvo. Actualmente se prefieren los molinos de alta energía tipo SPEX ya que requieren tiempos de molienda cortos, baja relación bolas: polvo y tienen una mayor eficiencia de los impactos generados [8].

Sin embargo, en muchas ocasiones las fases deseadas no son obtenidas por medio de energía mecánica, entonces se emplea energía térmica para obtener la microestructura y propiedades deseadas con el fin de aportar la energía necesaria para la completa formación de la fase deseada. Cabe resaltar que en estos casos la importancia de la molienda mecánica sigue siendo de gran beneficio al reducir el tiempo y temperatura del tratamiento térmico.

Como se mencionó con anterioridad, existen un gran cantidad de variables que influyen en la obtención de productos, pero de entre dichas variables los parámetros de: tiempo de molienda, relación bolas: polvo y temperatura de tratamiento térmico son las que mayor importancia adquieren debido a que por medio de su modificación los productos pueden adquirir nuevas propiedades que de otra manera no se obtendrían.

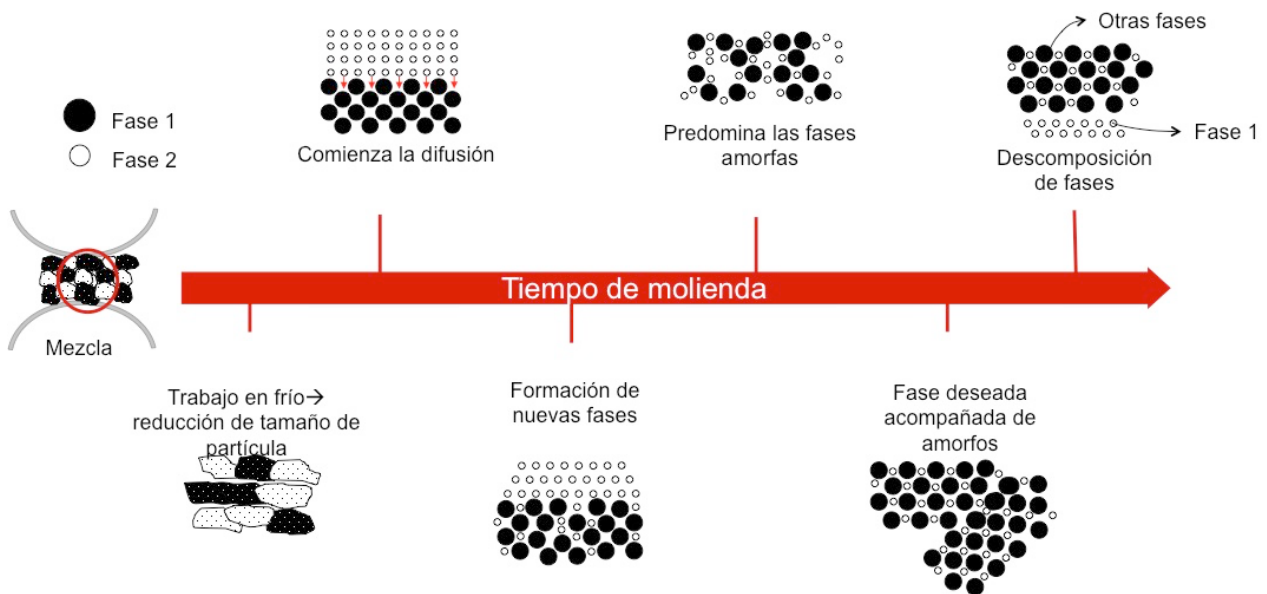


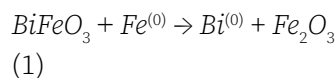
Figura 1. Proceso general de síntesis de materiales por medio de molienda mecánica

3. Efecto de los parámetros de molienda y tratamiento térmico sobre la estructura y propiedades de BiFeO_3 y YFeO_3

3.1. Efecto del tiempo de molienda sobre las síntesis de BiFeO_3

El tiempo de molienda es el parámetro más importante y este dependerá de factores como el tipo de molino, relación bolas: polvo, intensidad de molienda y temperatura. Estos tiempos deben decidirse para cada combinación de los parámetros anteriores y para el sistema de polvo en particular. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el nivel de contaminación producida por el medio de molienda aumenta y se forman algunas fases indeseables si el polvo se muele durante más tiempo del requerido [9].

En la síntesis de cerámicos avanzados, como se observa en la figura 2, en la cual se muestran los patrones de difracción de rayos X de mezclas estequiométricas de Fe_2O_3 y Bi_2O_3 para la obtención de BiFeO_3 en un molino de alta energía SPEX 8000-D, se debe tener un especial cuidado con el tiempo de molienda ya que por un lado, a tiempos de molienda bajos es posible no obtener la suficiente difusión para lograr las fases deseadas o incluso se necesitaría mayor energía térmica para la obtención de ellas sin ser completamente puras. Por otro lado, tiempos de molienda muy prolongados pueden promover la mezcla de hematita (Fe_2O_3) y Bi metálico, que se puede atribuir a la descomposición del BiFeO_3 al sufrir una reacción redox con el medio de molienda (Fe), de acuerdo con la reacción:



Mediante microscopia electrónica de barrido se obtuvieron las micrografías de diferentes tiempos de molienda a 3, 5 y 7 h y recocidos a 650 °C durante 2 h. En todas las composiciones, el polvo está formado por agregados de partículas poliédricas y redondeadas y la distribución de tamaño está en el rango de 350 a 800 nm. Al aumentar la duración de la molienda se puede observar una ligera disminución del tamaño de partícula, aunque la morfología permanece similar independientemente de la duración de la molienda.

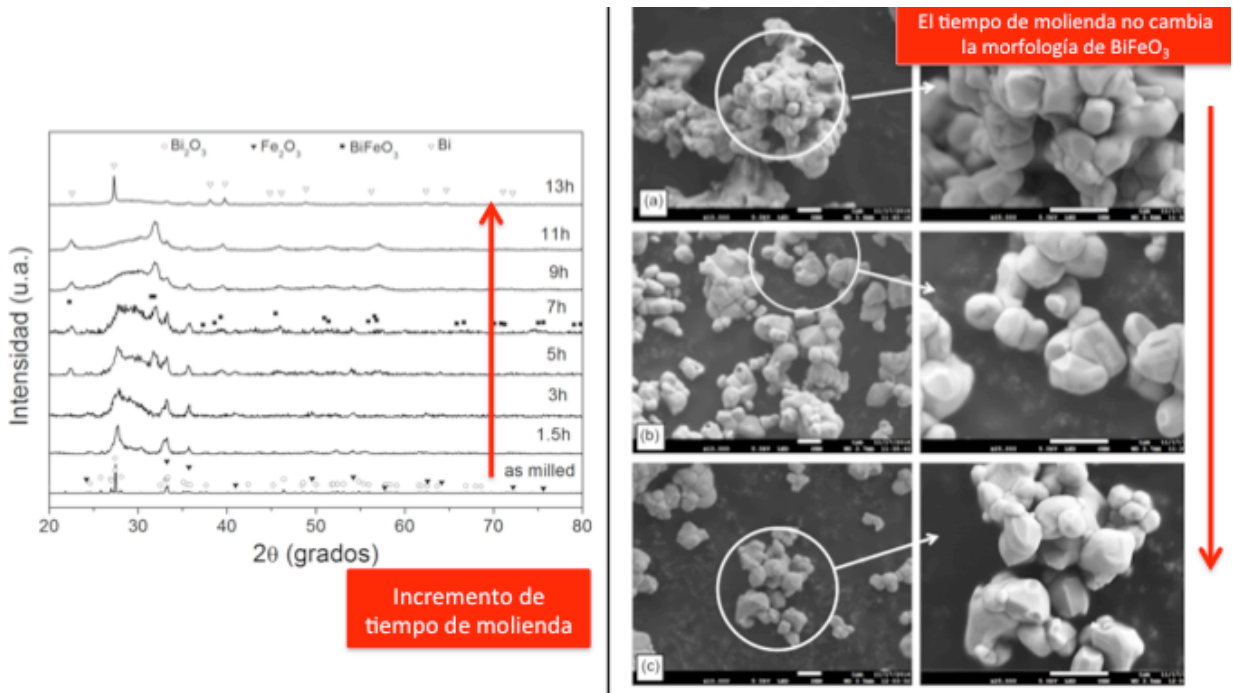


Figura 2. Izquierda: Difractogramas de mezclas estequiométricas de polvos de Bi_2O_3 y Fe_2O_3 molidas de 0 a 13 h. Derecha: Micrografías de polvos de Bi_2O_3 y Fe_2O_3 molidas por a) 3, b) 5 y c) 7 horas con tratamiento térmico a 650°C por 2h

3.2. Efecto de la relación bolas-polvo en la YFeO_3

La relación bolas-polvo (RBP) tiene un efecto determinante sobre el tiempo necesario para lograr obtener una fase determinada. Cuando se incrementa la RBP se produce un mayor número de colisiones por unidad de tiempo, incrementando la energía transferida a las partículas y, en consecuencia, aumentando la velocidad de reacción, requiriendo menores tiempos de molienda para obtener fases cristalinas.

A continuación, se presentan los resultados observados en este aspecto para la YFeO_3 , sintetizada en un molino SPEX 8000-D, mezclando Fe_2O_3 y Y_2O_3 en cantidades estequiométricas y empleando dos RBP de 8:1 y 10:1. Los polvos obtenidos se sometieron a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas para lograr fases completamente cristalinas.

En la figura 3 se presentan los patrones de difracción obtenidos para ambas RBP de 8:1 y 10:1 y tratados térmicamente. De manera general para la relación 10:1 se observa un mayor grado de cristalinidad incluso desde los polvos obtenidos directamente de molienda. Este aumento en la cristalinidad se mantiene en los polvos tratados térmicamente, se observa picos más definidos en comparación con los de los patrones obtenidos de los polvos usando 8:1 y tratados térmicamente a la misma temperatura. El ligero incremento en la cristalinidad se atribuye a la cantidad de energía que se aporta durante la molienda, esto debido que al incrementar la relación bolas: polvo se incrementa la energía que se aporta durante la síntesis y se generan estructuras más cristalinas y se reduce la energía necesaria de tratamiento térmico para obtener las fases deseadas.

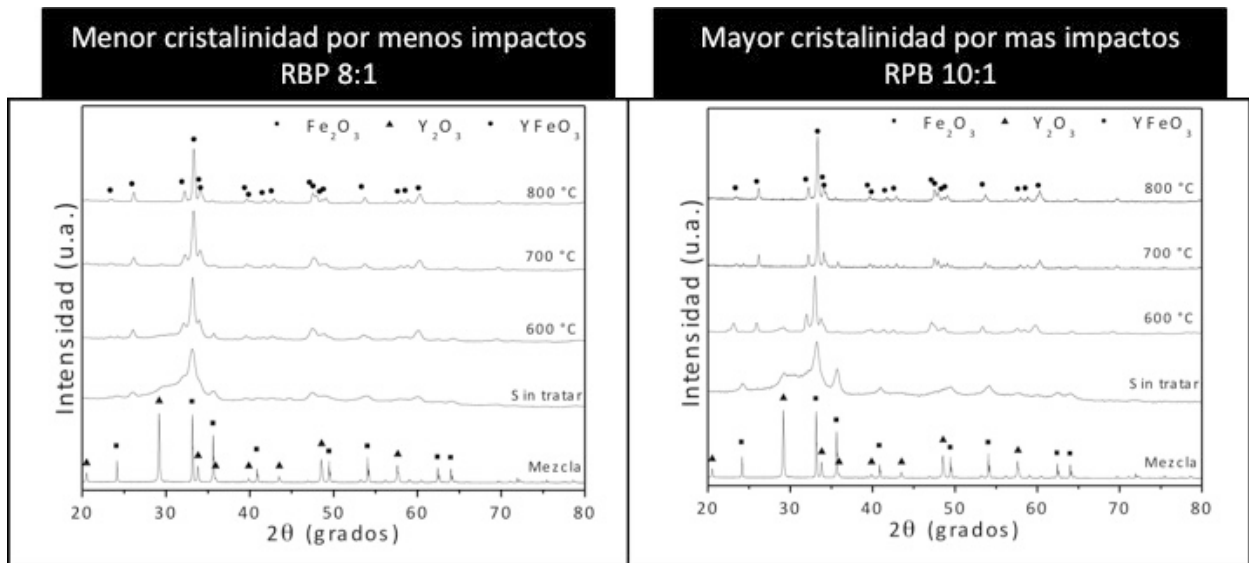


Figura 3. Difractogramas de los polvos obtenidos usando una relación bolas: polvo de: 8:1 (izquierda) y 10:1 (derecha) y tratados térmicamente a diversas temperaturas

Se realizó refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de los polvos de YFeO_3 , obtenidos de ambas relaciones de bolas polvo y tratados a 700 y 800 °C. Los datos obtenidos a partir del refinamiento se resumen en la tabla 1 donde para la relación 8:1 tratada a ambas temperaturas se ha podido encontrar Fe_2O_3 como fase secundaria, esto indica que a pesar del tratamiento térmico la energía aportada no resulta suficiente para lograr que el Fe_2O_3 reaccione completamente, sin embargo cuando se emplea la relación de 10:1 se determina una disminución en dicha fase e incluso su desaparición cuando se trata a 800 °C. La presencia de Fe_2O_3 en la relación

8:1 corrobora que no se proporciona la cantidad de energía necesaria para llevar a cabo la síntesis, esta deficiencia energética no puede ser cubierta incluso con un tratamiento térmico a 800 °C. Ambas relaciones bolas: polvo presentan ligeras diferencias en los parámetros de celda cuando se incrementa tanto la relación de bolas polvo o la temperatura de tratamiento debido a la reducción en la concentración de defectos estructurales, así como la liberación de microdeformaciones producidas por el método de síntesis.

Tabla I. Parámetros de celda (a, b y c), tamaño de cristal (D_m), microesfuerzos (μ_s) obtenido del refinamiento Rietveld de las muestras tratadas térmicamente

Relación B:P	Temperatura (°C)	Fase	Grupo espacial	wt. %	Parámetros de celda			D_m (nm)	μ_s ($\times 10^{-4}$)	X^2
					a (Å)	b (Å)	c (Å)			
8:1	700	YFeO ₃	<i>Pnma</i>	92.79	5.2576	5.5565	7.5720	117.74	11.95	1.20
		Fe ₂ O ₃	<i>R-3c</i>	7.21	5.3961	5.3961	5.3961	106.09	6.00	
	800	YFeO ₃	<i>Pnma</i>	98.04	5.2597	5.5546	7.5742	102.11	10.90	1.17
		Fe ₂ O ₃	<i>R-3c</i>	1.96	5.3970	5.3970	5.3970	100	5.49	
10:1	700	YFeO ₃	<i>Pnma</i>	98.08	5.2661	5.5479	7.5826	92.75	42.47	1.13
		Fe ₂ O ₃	<i>R-3c</i>	1.92	5.4110	5.4110	5.4110	96.98	28.20	
	800	YFeO ₃	<i>Pnma</i>	100	5.3029	5.5884	7.6355	151.11	4.88	1.27

D_m : tamaño de cristal μ_s : microesfuerzos

Los ciclos de histéresis obtenidos para relación 8:1 y 10:1 se presentan en la figura 4, para ambas RBP se observa un comportamiento ferromagnético atribuible al Fe₂O₃ que se encuentra sin reaccionar y una fase amorfa con propiedades ligeramente ferromagnéticas cuando no son tratadas térmicamente. La aplicación de la temperatura para la RBP de 10:1 posee un comportamiento ferromagnético que cambia a antiferromagnético característico para la YFeO₃ pura.

El ligero comportamiento ferromagnético se puede atribuir a la interacción Dzyaloshinskii-Moriya que por una inclinación en la estructura cristalina (microdeformaciones) el ferromagnetismo tipo G de los momentos magnéticos del Fe³⁺ no se cancela completamente, dicha inclinación se reduce conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico lo que produce que adquiera un compor-

tamiento antiferromagnético. De manera general la magnetización de saturación de la relación 10:1 es mayor que de la relación 8:1, esto se debe a la mayor cantidad de esfuerzos acumulados al incrementar la cantidad de bolas, coincidiendo con el incremento de microdeformaciones cuantificadas mediante refinamiento Rietveld.

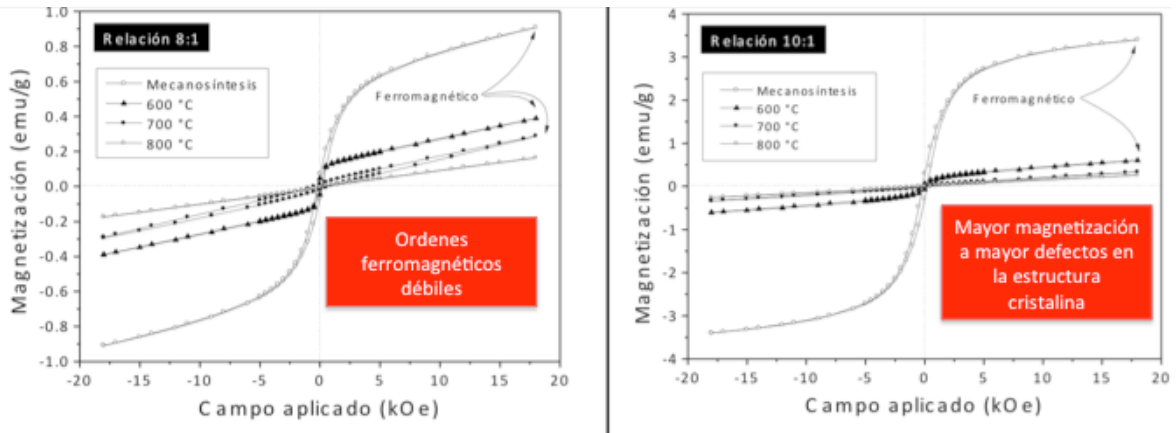


Figura 4. Ciclos de histéresis magnéticas de los polvos obtenidos empleando una relación de B:P de 8:1 (izquierda) y 10:1 (derecha) y tratados térmicamente

3.3. Sustitución catiónica

La principal ventaja de usar la sustitución catiónica es la estabilización de fases debido a las microdeformaciones que se pueden provocar por las ligeras expansiones o contracciones en la red cristalina, dependiendo si el catión sustituyente es de mayor o menor tamaño al que sustituye, respectivamente. Derivado de estas pequeñas distorsiones las propiedades de los cerámicos avanzados suelen cambiar a niveles de dopajes controlados. Sin embargo, un mal control del catión dopante puede producir demasiada distorsión que causa transformaciones de fase o la aparición de fases indeseadas. Para realizar una correcta elección de los elementos dopantes es necesario basarse en las reglas de Hume-Rothery, las cuales dictan que los principales factores que hay que tomar en cuenta en la sustitución catiónica son: radios iónicos similares en un 15%, electronegatividades similares, y similitud de valencias de los cationes. Dependiendo de los cationes con los que se dopará, se pueden distinguir dos principales tipos de sustitución catiónica:

- Sustitución catiónica heterovalente: se realiza al sustituir un catión por otro con el mismo estado de oxidación, cumpliendo las reglas de Hume-Rothery,

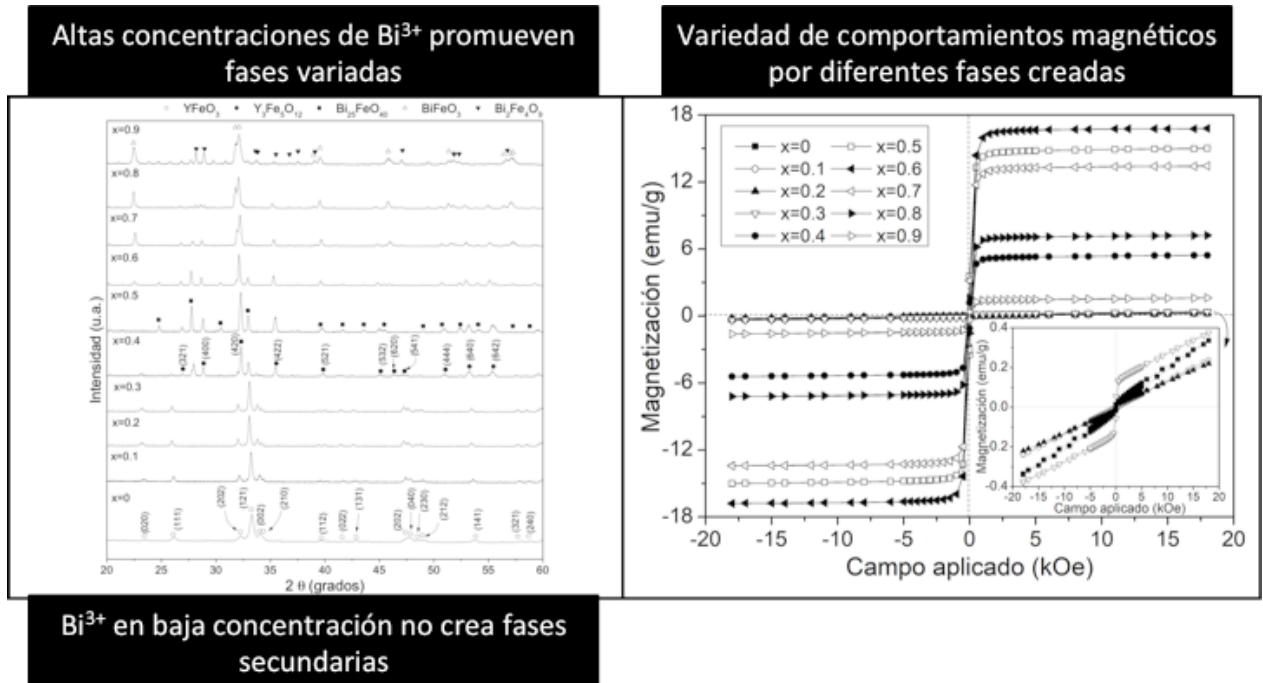
para modificar las propiedades del material por medio de la distorsión en la estructura cristalina y que el catión sustituyente proporciona nuevas interacciones electrónicas, magnéticas u ópticas [10].

- Sustitución catiónica aliovalente: se genera al sustituir un catión de una estructura cristalina por uno con diferente estado de oxidación para generar defectos como vacancias extrínsecas o electrones libres, según el caso. Dichos defectos producen un excelente medio de control para las propiedades de los cerámicos avanzados, y son la base de funcionamiento de diversos dispositivos electrónicos como las celdas solares, transmisores y sensores [11]. La función principal es generar una descompensación que va desde electrones de sobra, vacancias de oxígeno, diferentes momentos magnéticos hasta diferentes radios iónicos.

3.3.1. Efecto de la sustitución catiónica heterovalente

La sustitución de un catión diamagnético por otro catión diamagnético, Y^{3+} por Bi^{3+} en la $YFeO_3$, en diferentes proporciones produce la modificación en las propiedades atribuible completamente a la distorsión que se produce por la diferencia en tamaños de radio iónico entre ambos cationes ($Bi^{3+}=1.03 \text{ \AA}$ y el $Y^{3+}=0.90 \text{ \AA}$) [12]. En los patrones de difracción de rayos X de los polvos de $Y_{1-x}Bi_xFeO_3$ ($\Delta x=0.1$, $0 \leq x \leq 0.9$) mostrados en la figura 4, se observan a dopajes por debajo de $x \leq 0.3$ solo la fase correspondiente a $YFeO_3$ y el único efecto observable de la incorporación del Bi^{3+} es un desplazamiento hacia ángulos más bajos [13,14]. Siendo la solubilidad máxima del 30 % mol de bismuto dentro de la estructura cristalina de la ortoferrita de itrio. La formación de $Y_3Fe_5O_{12}$ para $x > 0.3$ es atribuida a la desestabilización de la $YFeO_3$, tendiendo a formar una fase más estable, como se puede observar en los diagramas de fases de Van Hook [15].

La fase de $Y_3Fe_5O_{12}$ generalmente se obtiene a temperaturas mayores a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [16], sin embargo, la temperatura de formación para el $Y_3Fe_5O_{12}$ se ve reducida cuando se usa el método de síntesis por medio de molienda mecánica, atribuido a la alta energía que proporciona la molienda produciendo un incremento de la energía interna de los polvos (también conocida como activación de los polvos) [17,18]. Cuando se incrementa estequiométricamente el contenido de Bi^{3+} este favorece la reacción con Fe_2O_3 formando las fases de $Bi_{25}FeO_{40}$, $Bi_2Fe_4O_9$ y $BiFeO_3$, e incrementando el contenido de estas entre mayor es el contenido de Bi^{3+} .



La YFeO_3 posee una estructura antiferromagnética tipo G, por ello no se espera que presente ciclos de histéresis ferromagnéticos, por lo cual el ligero momento ferromagnético para muestras en el rango $0 \leq x \leq 0.3$ se atribuye a la gran cantidad de microesfuerzos presentes en la estructura y a la distorsión en la interacción Dzyaloshinskii-Moriya en el ángulo del enlace Fe-O-Fe por la sustitución de los cationes de Y^{3+} por los de Bi^{3+} . La inusual presencia de este ciclo de histéresis característico de un material ferromagnético en una ferrita de itrio se atribuye a un canteo en los octaedros producido por la presencia de Bi^{3+} dentro de la estructura, generando que los momentos magnéticos del Fe^{3+} queden desalineados y por lo tanto no se cancelen. Para las muestras con contenido de bismuto $x > 0.3$ se observa un comportamiento ferromagnético producido por la fase ferromagnética de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Los valores de magnetización se encuentran relacionados directamente con la proporción de esta fase en los polvos.

Un aspecto de gran interés en los cerámicos es la posición de sus cationes ya que ella influye en la distancia de sus enlaces y ángulos de inclinación debido a que muchas de las propiedades están estrechamente relacionadas con ellos. Para la YFeO_3 una relación geométrica relaciona los ángulos de enlace con los ángulos de inclinación del octaedro FeO_6 que existe dentro de su estructura. La determinación de los ángu-

los de enlace se realizó por medio de la simulación en el software libre Vesta [12] de las posiciones atómicas obtenidas a partir del refinamiento Rietveld (no presentado aquí, revisar la referencia [12]). Con la finalidad de determinar el efecto del bismuto dentro de la estructura de YFeO_3 se pueden calcular los ángulos de inclinación (φ_1 y φ_2), a partir de las ecuaciones (2) y (3). Los resultados se presentan en la tabla 2.

$$\theta_1 = \cos^{-1} \left| \frac{2-5\cos^2\varphi_1}{2+\cos^2\varphi_2} \right| \quad (2)$$

$$\theta_2 = \cos^{-1} \left| \frac{1-4\cos^2\varphi_2}{3} \right| \quad (3)$$

Las posiciones atómicas correspondientes al oxígeno cambian cuando se incrementa el contenido de bismuto, dicho desplazamiento en las posiciones origina un cambio en ambos ángulos de enlace y los ángulos de inclinación del octaedro FeO_6 . De forma general se observa un incremento en los ángulos de inclinación del octaedro cuando se incrementa el contenido de bismuto. Este efecto puede ser relacionado a la diferencia de radios iónicos del Y^{3+} y Bi^{3+} , lo cual produce una disminución en ambos ángulos de enlace θ_1 y θ_2 . La modificación de este ángulo, así como la inclinación del octaedro han sido ampliamente relacionados con cambios en las propiedades de la YFeO_3 [19,20].

Tabla 2. Posiciones atómicas (x, y, z), ángulos de enlace Fe-O-Fe (θ_1 and θ_2), ángulos de canteo (ϕ_1 and ϕ_2) y factor de tolerancia de la fase YFeO_3 para las muestras $0 \leq x \leq 0.3$ tratadas térmicamente a 700°C [12]

Bi3+ x=	Ángulo de enlace (grados)		Ángulo de inclinación (grados)	
	θ_1	θ_2	ϕ_1	ϕ_2
0	155.16± 0.10	142.12±0.80	15.095	23.424
0.1	152.51±0.10	139.29±.80	16.667	25.215
0.2	149.71±0.10	138.54±0.80	18.340	25.691
0.3	149.13±0.10	136.63±0.80	18.683	28.250

3.3.2. Sustitución catiónica aliovalente

Cuando se lleva a cabo la sustitución aliovalente en la BiFeO_3 mediante el dopaje con Sr^{2+} y Ca^{2+} , que sustituyen al Bi^{3+} , se pudo observar en ambos casos que dopajes a bajas concentraciones producen una inhibición de las fases secundarias como mulita y silenita, siendo de mayor presencia la ferrita de bismuto romboédrica o $\alpha\text{-BiFeO}_3$.

La α - BiFeO_3 es de interés porque debido a su estructura cristalina puede poseer el efecto magnetoelectrico multiferroico a temperatura ambiente, a diferencia de sus polimorfismos beta y gamma. Al colocar Sr y Ca en concentraciones superiores a $x > 0.15$ y $x > 0.07$ respectivamente, se promueve la formación de la fase β - BiFeO_3 , la cual presenta un orden ferromagnético a temperatura ambiente a diferencia de la α - BiFeO_3 que tiene un orden antiferromagnético. La principal diferencia que presentan ambas fases beta obtenidas con los diferentes dopantes es la coercitividad, el orden inducido con estroncio es un ferromagnetismo débil, mientras que el orden magnético inducido con el calcio es un ferromagnetismo duro debido a que el calcio induce anisotropía magnetocristalina en la BiFeO_3 , siendo esta la responsable de altos valores de coercitividad a una magnetización nula.

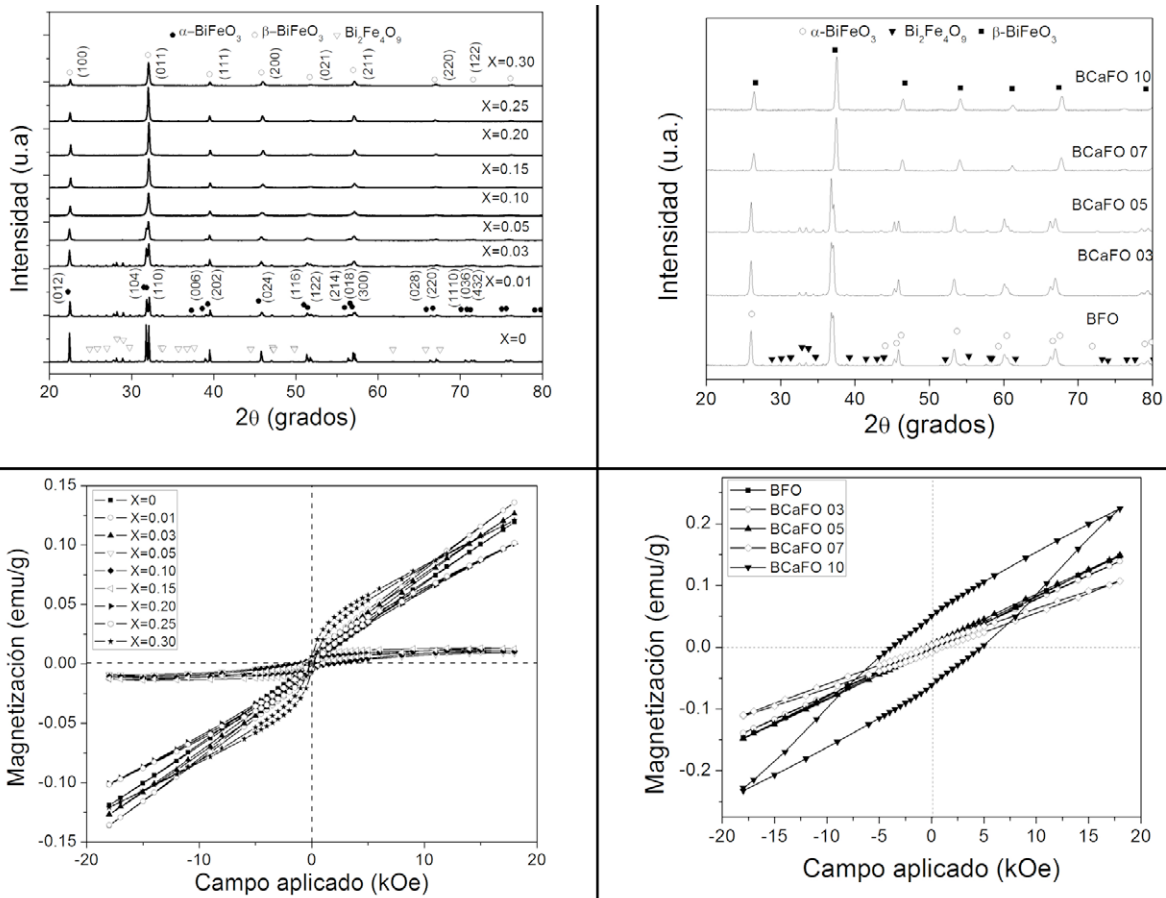


Figura 5. (Arriba izquierda) Difractogramas de compactos de ferrita de bismuto dopados con Sr^{2+} ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, $0 \leq x \leq 0.30$). (Arriba derecha) Difractogramas de compactos de ferrita de bismuto dopados con calcio ($\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, $0 \leq x \leq 0.10$). (Abajo izquierda) Ciclos de histéresis magnéticos de ferrita de bismuto dopada con Sr^{2+} ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$, $0 \leq x \leq 0.30$). (Abajo derecha) Ciclos de histéresis magnéticos de ferrita de bismuto dopada con calcio ($\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, $0 \leq x \leq 0.10$)

3.3.3. Co-dopaje en cerámicos avanzados

El denominado co-dopaje, es la sustitución con dos iones extraños en la posición de uno o más iones de una estructura cristalina de un cerámico avanzado, y puede ser una combinación de heterovalente con aliovalente, ambos heterovalentes o ambos aliovalentes. La mezcla de dos agentes dopantes puede combinar las bondades de cada tipo de dopaje o potenciar el efecto de cada tipo de dopaje para obtener propiedades específicas. Sus ventajas van desde que, por un lado se puede buscar estabilizar la fase deseada y por otro lado incrementar algún orden ferroico, o simplemente generar una gran descomposición electrónica mediante la coexistencia de múltiples variables mixtas que conllevarían diferentes momentos magnéticos, posicionamientos no centrosimétricos o modulación de bandas prohibidas que potenciarían ferromagnetismo, ferroelectricidad o efectos de catálisis cada uno, respectivamente.

Uno de los cerámicos avanzados a los cuales se han empleado diferentes combinaciones de co-dopajes es la ferrita de bismuto debido a que el par solitario de electrones $6s^2$ del Bi^{3+} son los causantes de la ferroelectricidad y la singular interacción de sus iones magnéticos es responsable de su antiferromagnetismo (interacción Dzyaloshinskii-Moriya). Por lo tanto, se busca generar el menor cambio en las posiciones del Bi^{3+} y una descompensación de los momentos magnéticos de los iones de Fe^{3+} . Una manera de lograr esto es por medio del co-dopaje, introduciendo cationes (generalmente alcalinotérreos) en el sitio del Bi^{3+} que permitan la estabilización de la fase BiFeO_3 , y la incorporación de cationes de metales de transición y tierras raras con diferente momento magnético en el sitio del Fe^{3+} . Dos casos interesantes fueron reportados con combinaciones de Sr^{2+} con Ni^{2+} , y Sr^{2+} con Mn^{3+} , en las posiciones del bismuto y del hierro, respectivamente. Se ha probado que el estroncio en bajas concentraciones suele inhibir las fases secundarias que acompañan a la BiFeO_3 , por ello se mantuvieron a bajas concentraciones en ambos casos. Los cationes dopantes por cambiar fueron los metales de transición, los cuales se mantuvieron a bajas concentraciones con el níquel y a altas concentraciones para el manganeso [21,22].

Tomando en cuenta la teoría de campo cristalino, el Fe^{3+} posee dos diferentes tamaños de radio iónico: high spin o low espín, según su disposición cristalina y por lo tanto diferente momento magnético. Los iones de hierro contenidos en octaedros, como en las ferritas con estructura cristalina tipo perovskita (YFeO_3 , BiFeO_3 , etc), solo pueden estar dispuestos como high spin. Por lo tanto, el ion Fe^{3+} con radio iónico de 0.645 \AA , sustituido por Ni^{2+} y Mn^{3+} con 0.63 y 0.645 \AA , producirán muy poco defecto en la red cristalina. Sin embargo, con los momentos magnéticos es diferente, el ion de Fe^{3+} tiene $5.92 \mu_B$ y es sustituido por Ni^{2+} y Mn^{3+} con 2.83 y $4.91 \mu_B$ respec-

tivamente, siendo estos los principales causantes de los cambios en el orden antiferromagnético de la BiFeO_3 . Por un lado, con las muestras co-dopadas con Sr y Ni se observó un cambio de orden de antiferromagnético a ferromagnético débil que se debe principalmente a la presencia de diferentes iones en su estructura cristalina, lo que modifica la interacción Dzyaloshinskii-Moriya.

Por otro lado, las muestras dopadas con Sr y Mn presentaron solo un incremento en la susceptibilidad magnética sin cambiar el orden antiferromagnético, siendo el mecanismo de compensación de carga descrito, el principal responsable debido a que los momentos magnéticos de los iones con valencias mixtas, en el estado de high spin, son notablemente similares.

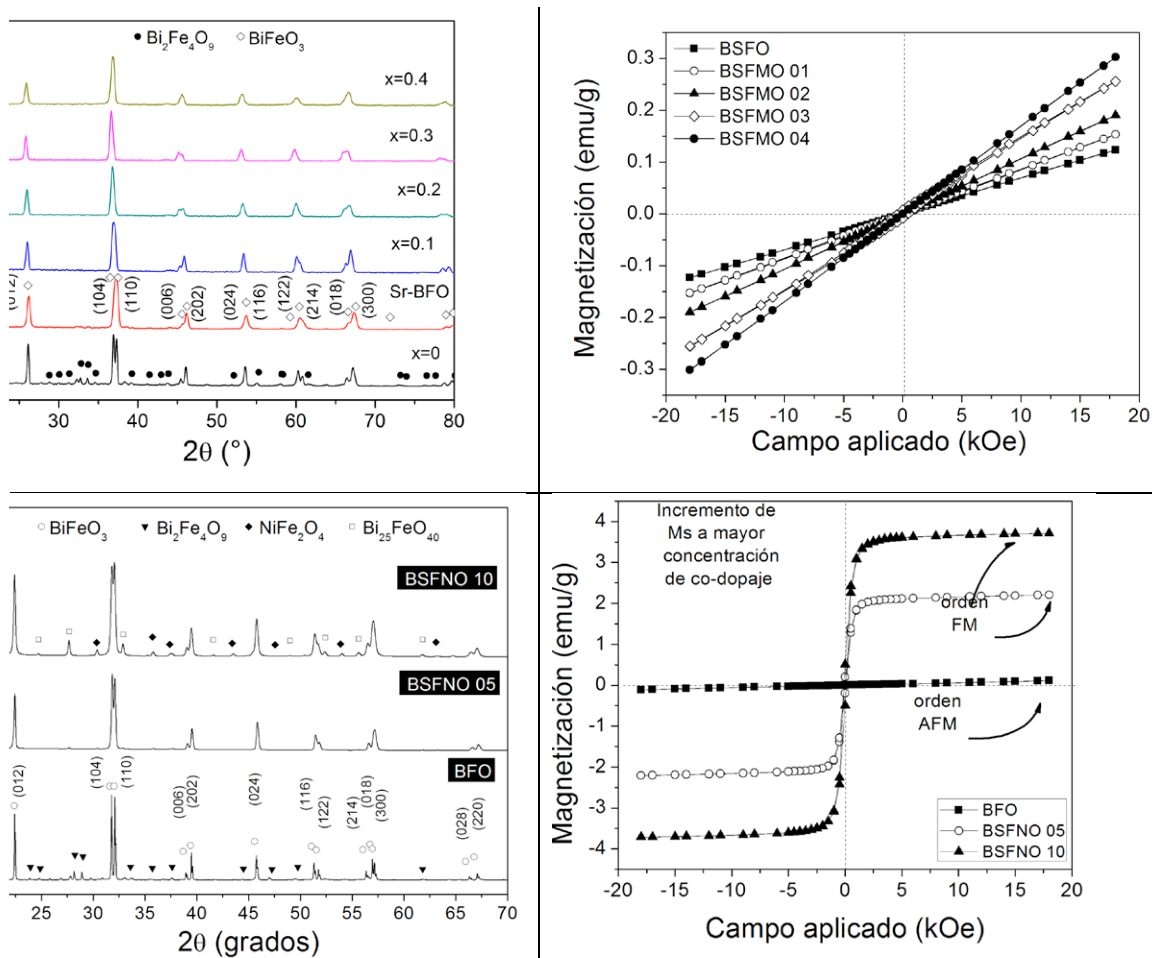


Figura 6. (Arriba izquierda) Patrones de difracción de muestras de BiFeO_3 co-dopadas con Sr^{2+} y Mn^{3+} . (Arriba derecha) Ciclos de histéresis magnéticos de muestras de BiFeO_3 co-dopadas con Sr^{2+} y Mn^{3+} . (Abajo izquierda) Patrones de difracción de muestras de BiFeO_3 co-dopadas con Sr^{2+} y Ni^{2+} . (Abajo derecha) Ciclos de histéresis magnéticos de muestras de BiFeO_3 co-dopadas con Sr^{2+} y Ni^{2+}

4. Retos y oportunidades del aleado mecánico en la síntesis de cerámicos avanzados

Como se pudo observar, el aleado mecánico confiere una muy viable opción para el control y modulación de las propiedades de los materiales, y todo esto es posible desde la comprensión de la estructura cristalina de los cerámicos avanzados, que suele ser compleja y frágil. Afortunadamente, con el desarrollo tecnológico actual, es posible observar la estructura cristalina con diferentes métodos, lo cual permite modificar y estudiar los mínimos cambios en ella. Cambios tan pequeños como la generación de vacancias, ligeras desviaciones en los iones de sus posiciones centrosimétricas, valencias mixtas, o huecos electrónicos pueden ser inducidas mediante la mecanosíntesis y fácilmente escalable a un nivel industrial. Además de ello, la oportunidad de generar fases metaestables y su comprensión de la relación química/estructura/propiedades permitirá alcanzar una era de creación de cerámicos avanzados por diseño con las funcionalidades específicas como lograr cerámicos avanzados con gran magnetización y polarización. Un caso actual es la ferrita de lutecio la cual, solo presenta su especial efecto magnetoeléctrico multiferroico en su fase hexagonal que se encuentra a temperaturas bajo cero, sin embargo, el reto es estabilizar esta fase a temperatura ambiente para gozar de sus propiedades sin requerir de un enfriamiento. Una de las rutas para poder lograrlo es mediante microdeformaciones en su estructura cristalina, dopaje, co-dopaje, incluso multidopaje las cuales son alcanzables mediante mecanosíntesis.

Agradecimientos

Los autores de correspondencia agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT ya que bajo su Programa Nacional de Posgrados de Calidad fue posible obtener los resultados presentados. F. Pedro-García agradece al Programa de Estancias Posdoctorales DGAPA-UNAM 2021-2022 por su financiamiento en sus estudios de posdoctorado. El coautor (A. Barba-Pingarrón) de este trabajo agradece el apoyo de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, a través del Proyecto PAPIIT IT101221 “Desarrollo de Tecnologías Alternativas de Modificación de Superficies para la mejora de Materiales de Potencial Industrial”

Referencias

- [1] H. Schmid, *Ferroelectrics*, **162**, 317–338 (1994).
- [2] D. Khomskii, *Physics*, **2**, 20 (2009).
- [3] Ramesh, R. & Spaldin, N. A. *Nat. Mater.*, **6**, 21–29 (2007).
- [4] Seidel, J. et al. *Nat. Mater.*, **8**, 229–235 (2009).
- [5] C.B. Carter, M.G. Norton, *Ceramic Materials*, p. 5, 2nd Ed., Springer (2013).
- [6] V.I. Popkov, O. V Almjashaeva, A.S. Semenova, D.G. Kellerman, V.N. Nevedomskiy, V. V. Gusarov, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 7163–7170 (2017).
- [7] T. Mandal, B.K. Mishra, A. Garg, D. Chaira, *Powder Technol.*, **253**, 650–656 (2014).
- [8] A. Concas, C.R.S. Centro, S. Su, N. Lai, G. Cao, M. Pisu, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 3419–3428 (2006).
- [9] C. Suryanarayana, *Intermetallics*, **3** 153-160 (1995).
- [10] Dieguez, O., Gonzalez-Vazquez, O. E., Wojdel, *Phys Rev. B*, **83**, 094105 (2011).
- [11] Palai, R. et al. *Phys. Rev. B*, **77**, 014110 (2008).
- [12] O. Rosales-González, F. Sánchez-De Jesús, F. Pedro-García, C.A. Cortés-Escobedo, M. Ramírez-Cardona, A.M. Bolarín-Miró, *Materials*, **12**, 2054 (2019).
- [13] L.G. Betancourt-Cantera, A.M. Bolarín-Miró, C.A. Cortés-Escobedo, L.E. Hernández-Cruz, F. Sánchez-De Jesús, *J. Magn. Magn. Mater.*, **456**, 381-389 (2018).
- [14] C.A. Cortés-Escobedo, A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, R. Valenzuela, E.P. Juárez-Camacho, I.L. Samperio-Gómez, S. Ammar, *Adv. Mater. Phys. Chem.*, **3**, 41-46 (2013).
- [15] H.J. Van Hook, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 208-214 (1961).
- [16] F. Chen, Q. Li, X. Wang, J. Ouyang, Y. Nie, Z. Feng, R. Gong, Y. Chen, V.G. Harris, *J. Alloys Compd.*, **726**, 1030-1039 (2017).
- [17] A.N. Hapishah, M. Hashim, M.M. Syazwan, I.R. Idza, N. Rodziah, I. Ismayadi, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **28**, 15270-15278 (2017).
- [18] E. Baños-López, C.A. Cortés-Escobedo, F. Sánchez-De Jesús, A. Barba-Pingarrón, A.M. Bolarín-Miró, *J. Alloys Compd.*, **730**, 127-134 (2018).
- [19] M. Kamal Warshi, V. Mishra, A. Sagdeo, V. Mishra, R. Kumar, P.R. Sagdeo, *Adv. Mater. Process. Technol.*, **4**, 558-572 (2018).
- [20] M.K. Warshi, V. Mishra, V. Mishra, R. Kumar, P.R. Sagdeo, *Ceram. Int.*, **44**, 13507–13512 (2018).
- [21] F. Pedro-García, F. Sánchez-De Jesús, A.M. Bolarín-Miró, A. Barba-Pingarrón, C.A. Cortes-Escobedo, *J. Alloys Compd.*, **857**, 157549 (2021).
- [22] F. Pedro-García, L.G. Betancourt-Cantera, A.M. Bolarín-Miró, C.A. Cortés-Escobedo, A. Barba-Pingarrón, F. Sánchez-De Jesús, *Ceram. Int.*, **45**, 10114-10119 (2019).

Desarrollo de tecnologías para la elaboración de cerámicos avanzados. Síntesis química

Nicolás Ortiz-Godoy¹, Dayi Gilberto Agredo-Díaz¹, Mateo Ortiz-Godoy³,
Andrés Orlando Garzón-Posada²

¹*Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia
Fundición de Metales Ofir S.A.S.*

²*Departamento de Física Aplicada, Universidad de Málaga, España*

³*Investigador independiente*

E-mail: nortizg@unal.edu.co

1. Materiales cerámicos nanométricos

En los últimos 10 años, los materiales de escala nanométrica llamados nanomateriales se han empleado ampliamente en el campo de la química, la física, la ingeniería y la medicina debido principalmente a sus particulares propiedades ópticas, magnéticas y de conducción a esa escala [1]–[4]. Actualmente, una de las aplicaciones más importantes de estos nanomateriales es en la resonancia magnética (MIR), que los usa como agente de contraste [5]. También ha sido estudiada su utilización en medicina vascular para la toma de imágenes [6]. Además, se han realizado estudios en otras aplicaciones importantes dentro de la biomedicina, un ejemplo de esto es la investigación enfocada en la aplicación de una terapia térmica localizada como alternativa para el tratamiento del cáncer, más conocida como terapia de hipertermia magnética (MHT) y así evaluar su influencia en los tumores cancerígenos [7], [8]. Por otra parte, se ha despertado gran interés en sistemas de reparación ambiental, como adsorbentes magnéticos que atrapan partículas de metal y algunos contaminantes de aguas residuales [9].

Estos avances se han logrado desarrollar gracias al comportamiento de estos materiales a escala nanométrica; en particular cuando las nanopartículas son de óxidos de hierro, se evidencia un comportamiento superparamagnético, es decir, que estos materiales presentan una rápida respuesta frente a los cambios en los campos magnéticos inducidos. Esto se puede evidenciar gracias a la escasa remanencia magnética en las gráficas de histéresis, donde se presentan bucles estrechos [10]. Las partículas que cumplen estas características son identificadas como nanopartículas superparamagnéticas de óxidos de hierro (SPIONs).

Para que estas nanopartículas puedan ser usadas en las aplicaciones biomédicas mencionadas anteriormente, se debe evitar la aglomeración de estas y deben ser biocompatibles, bioactivas y bioseguras, por tal motivo, actualmente se están investigando mecanismos eficaces para cumplir con estos requerimientos. Mediante el recubrimiento de las partículas al utilizar técnicas como la electrodeposición, se logran encapsular usando biomateriales como por ejemplo, los sacáridos [11]. También han logrado recubrir las nanopartículas en aminoácidos, liposomas y ácido oleico, entre otros [12]–[14].

En este trabajo se presenta el estudio de las partículas de óxidos de hierro obtenidas mediante el uso de tres diferentes procedimientos de síntesis de fácil acceso y bajo costo, con distinto grado de complejidad para la obtención de nanopartículas. En particular, se analiza el grado de eficiencia y eficacia de los métodos para producir partículas homogéneas de tamaño nanométrico, asimismo se analiza la morfología, composición elemental y las propiedades magnéticas.

2. Síntesis y caracterización de nanopartículas

2.1. Síntesis mediante disolución de metal en medio ácido sin temperatura

El proceso de disolución de la varilla fue realizado en un medio ácido [15]. Se utilizó como material precursor un trozo de varilla corrugada W G60 de 5 cm de longitud, el cual fue introducido en un vaso de precipitado, que fue llenado con vinagre de sidra de manzana hasta cubrirlo totalmente. Esta varilla fue expuesta al proceso de disolución por un periodo de 36 horas. Durante las 36 horas de proceso se realizaron agitaciones manuales mediante un mezclador de vidrio, en periodos de 10 minutos cada 6 horas, para favorecer el desprendimiento del material.

Pasadas las 36 horas, se retiró la varilla y se separaron del vinagre los productos desprendidos mediante el uso de un imán de neodimio. Al vaso que contiene los productos, se agregaron lentamente 10 volúmenes de H_2O_2 , y se observó un cambio de coloración de naranja a negro. Posteriormente, se adicionó lentamente una solución 6 M de NaOH en agua destilada y se agitó con el mezclador de vidrio hasta homogenizar la solución y obtener nuevamente el color negro. La figura 1 muestra una representación del procedimiento.

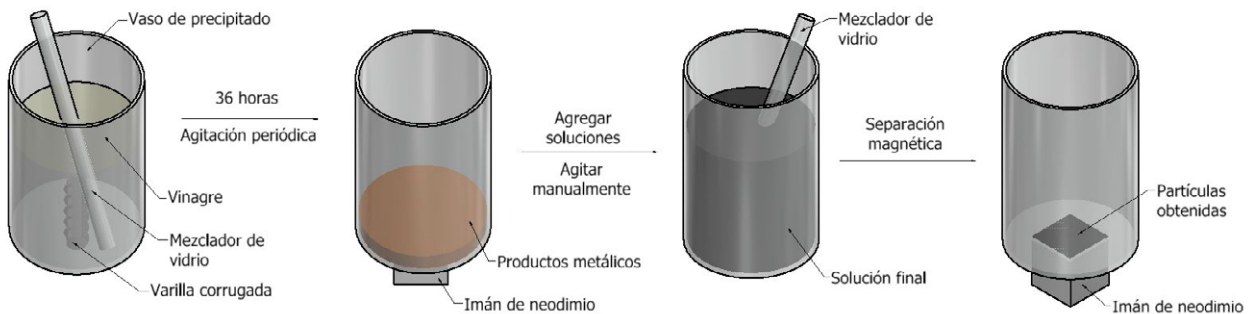


Figura 1. Esquema del proceso de síntesis de partículas 2.1

2.2. Síntesis mediante coprecipitación sin temperatura

Para la obtención de las partículas mediante este método, se utilizó la coprecipitación en medio acuoso sin temperatura, realizando la mezcla de los precursores Fe^{2+} y Fe^{3+} en medio alcalino [15]. Los precursores usados son soluciones en agua destilada de sulfato ferroso (II), cloruro de hierro (III) y sosa cáustica. Se utilizó un agitador mecánico con hélices poliméricas para evitar que se adhiriera material en el proceso de mezcla y homogenización de las 3 soluciones incorporadas. La agitación mecánica se mantuvo constante en 1000 rpm durante todo el proceso. Después de 3 horas de agitación de la solución final y al observar un cambio de color a un negro oscuro, se realizó la separación de las partículas con un imán de neodimio. La figura 2 muestra una representación del procedimiento.

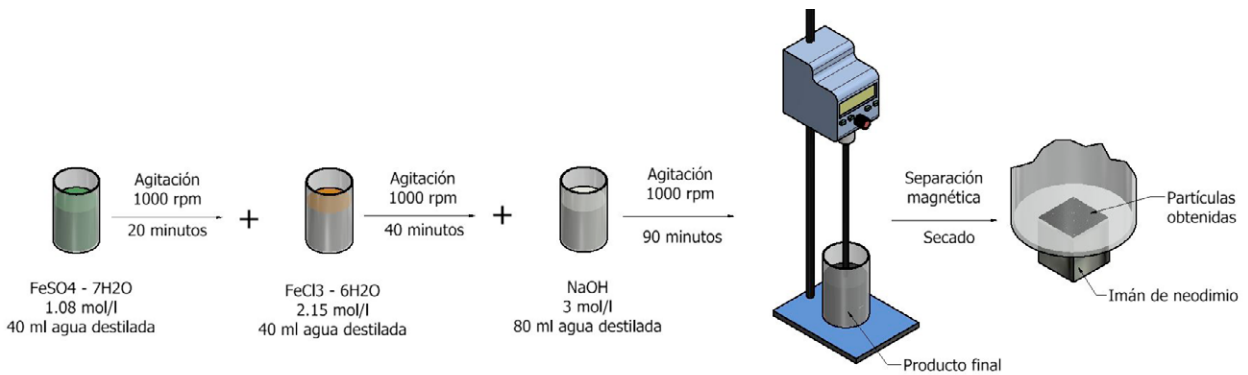


Figura 2. Esquema del proceso de síntesis de partículas 2.2

2.3. Síntesis mediante coprecipitación con temperatura

En esta síntesis se utilizó una fuente de calor y se mantuvo constante durante todo el proceso en un valor de 85 ± 5 °C. Los precursores utilizados en este método son soluciones en agua destilada de sulfato ferroso (II), nitrato de potasio y sosa cáustica. Se realizaron 2 procedimientos variando la frecuencia rotacional del agitador mecánico, el primero a 1000 rpm y el segundo a 2000 rpm. Esto para evaluar la influencia del aumento de la energía en el sistema en el tamaño y morfología de las partículas obtenidas. La figura 3 muestra una representación del procedimiento.

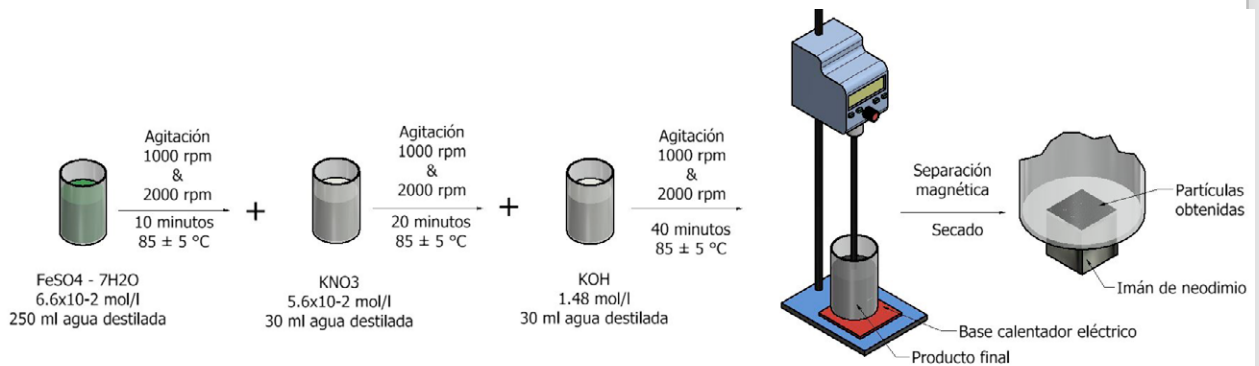


Figura 3. Esquema del proceso de síntesis de partículas 2.3

2.4. Caracterizaciones

Las partículas obtenidas mediante los 3 métodos de síntesis mencionados se decantaron con acetona y fueron sometidas a un proceso de secado en donde se aplicó temperatura sobre un vidrio de reloj para eliminar toda la humedad y posteriormente poder realizar las caracterizaciones de morfología mediante microscopía

electrónica de barrido en un equipo Vega3 Tescan (SEM); el tamaño de partícula se analizó mediante la herramienta ImageJ [16]; la composición elemental, mediante una sonda EDS Bruker XFlash® 410-M acoplada al microscopio electrónico de barrido; estructuralmente, mediante difracción de rayos X (XRD) en un difractor PANalytical X'Pert Pro equipado con un ánodo de Co, el cual tiene una longitud de onda de $K\alpha=1,789 \text{ \AA}$, una corriente de 40 mA y un voltaje de 40 kV usando la configuración Bragg Brentano con un paso angular de $0,013^\circ$ y un tiempo de exposición de 10 s. Finalmente, la caracterización magnética se realizó a las partículas que presentaron mejores características morfológicas y menor tamaño, mediante el uso de un magnetómetro de muestra vibrante VSM con un campo máximo de 30 KOe a 300 K para la histéresis, enfriamiento a cero campo (ZFC) y enfriamiento con campo (FC) para estudiar la susceptibilidad magnética con un campo aplicado de 100 Oe y un rango de temperaturas de 50 a 350 K.

3. Resultados

3.1. Caracterización morfológica

En la figura 4 se pueden observar las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de los distintos resultados obtenidos con el uso de cada uno de los métodos de síntesis. En la gráfica a) se pueden observar partículas con una morfología irregular, con unas partículas pequeñas y otras muy grandes. Esto evidencia que el proceso realizado con el vinagre no fue suficiente para obtener una partícula de tamaño nanométrico. La gráfica a) de la figura 5 muestra un comportamiento sesgado a la izquierda en el tamaño promedio de partícula en la síntesis 2.1, donde el tamaño promedio de partícula es de $7.92 \pm 6.1 \text{ \mu m}$.

La micrografía obtenida del método de síntesis 2.2 muestra que se mantiene la presencia de la morfología irregular, pero, estas partículas son de menor tamaño. La gráfica b) de la figura 5, muestra un comportamiento de menor sesgo en la síntesis 2.2, donde el tamaño promedio de partícula es $539.57 \pm 314 \text{ nm}$.

Los resultados obtenidos en la síntesis 2.3 a 1000 rpm se pueden ver en la gráfica c) de la figura 4, en donde se observan partículas con una morfología más homogénea y esférica, aunque se presentan algunas zonas de aglomeraciones. La gráfica c) de la figura 5, muestra un comportamiento de distribución normal sin sesgo para la síntesis 2.2, donde el tamaño promedio de partícula es $149.94 \pm 28.9 \text{ nm}$.

En la micrografía d) de la figura. 4 se observan las partículas que son resultado de un aumento en la frecuencia de agitación, evidenciando una morfología más homo-

génea y mayormente esférica, con una menor cantidad de zonas de aglomeración. La gráfica d) de la figura 5, muestra un comportamiento más homogéneo, pero con un ligero sesgo para la síntesis 2.2, donde el tamaño promedio de partícula es 89.84 ± 17.2 nm.

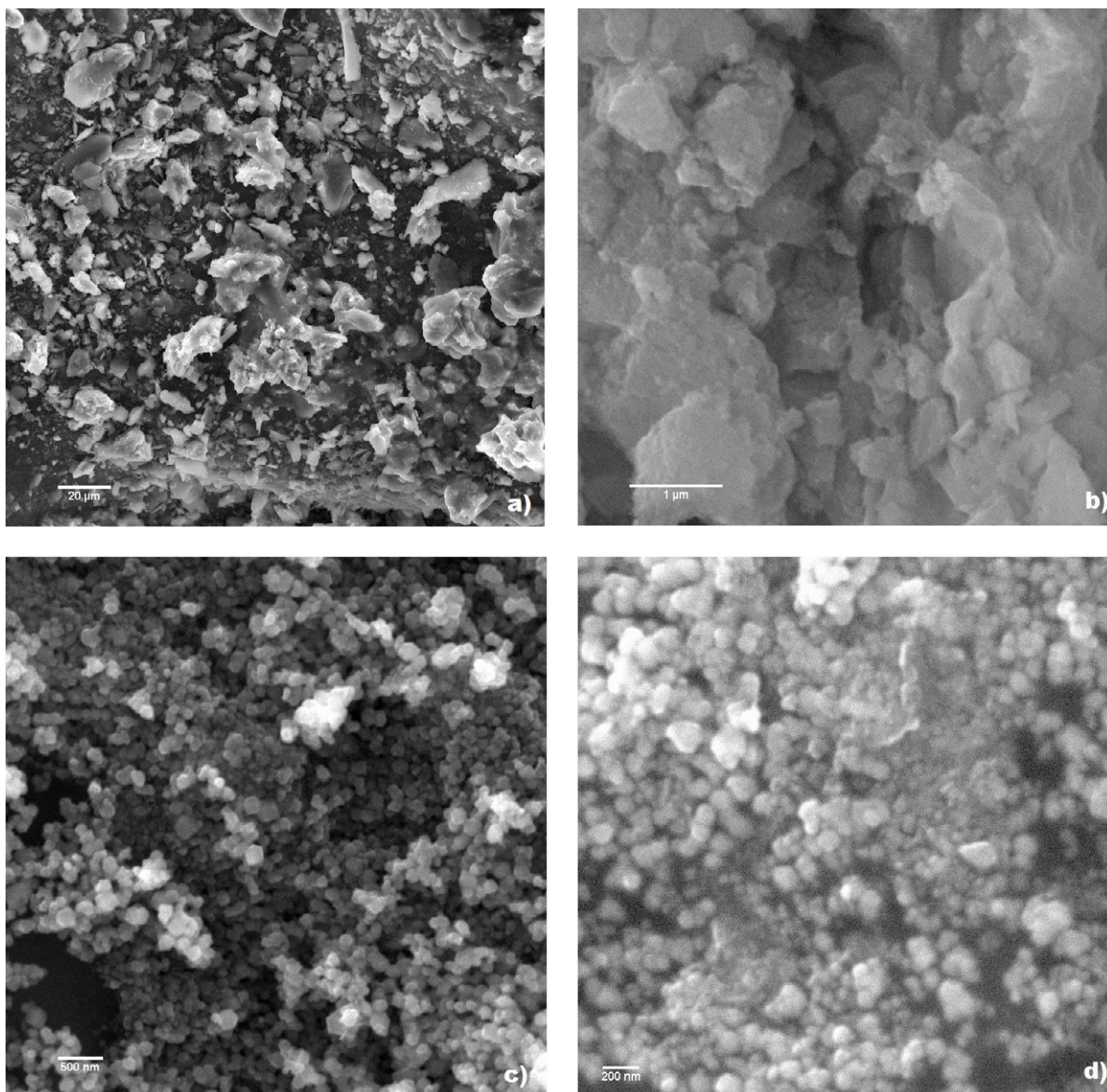


Figura 4. SEM micrografías usando electrones secundarios a) síntesis 2.1 a 1 kx aumentos, b) síntesis 2.2 a 36 kx aumentos, c) síntesis 2.3 a 1000 rpm a 36 kx aumentos, d) síntesis 2.3 a 2000 rpm a 70 kx aumentos

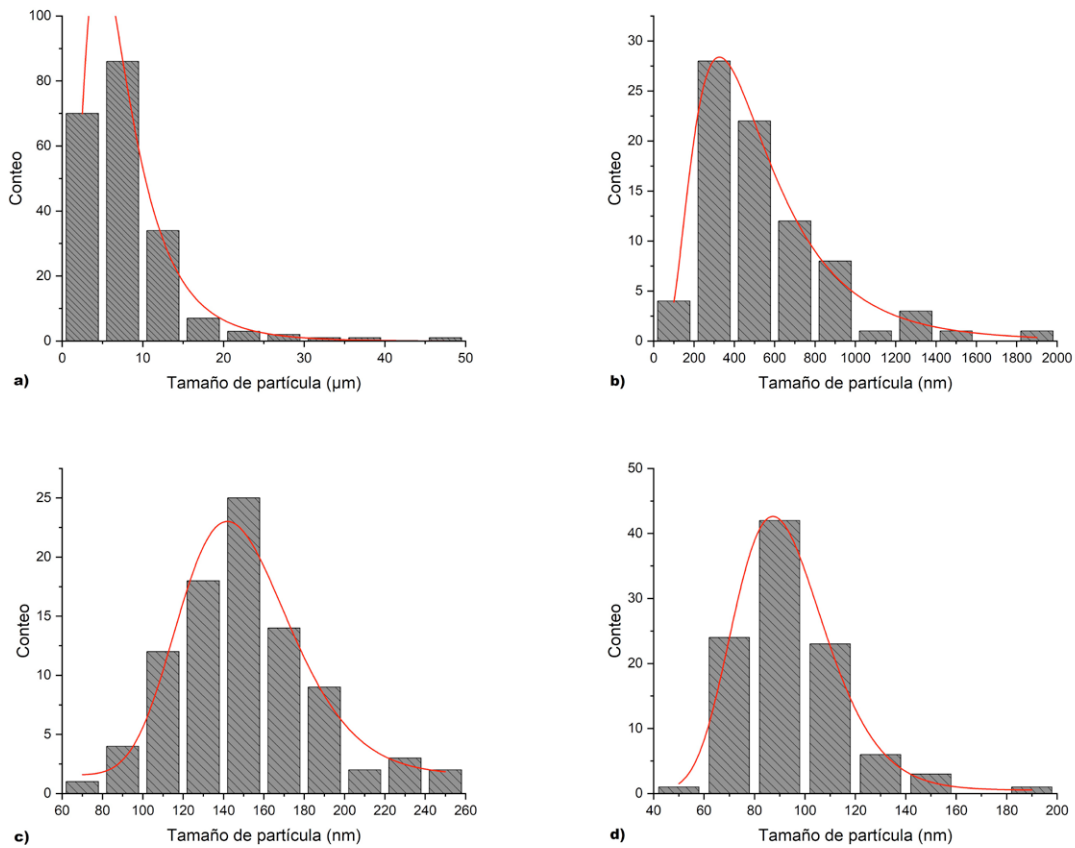


Figura 5. Tamaño de partícula a) síntesis 2.1, b) síntesis 2.2, c) síntesis 2.3 a 1000 rpm, d) síntesis 2.3 a 2000 rpm

3.2. Caracterización química elemental

La composición elemental de las partículas obtenidas en cada uno de los métodos de síntesis se muestra en la figura 6 donde en el espectro EDS a) se observa una marcada presencia de Fe y O, así como de Na lo cual puede ser producto de los precursores usados en la síntesis de las partículas. En el espectro EDS b) se evidencian más trazas de elementos como Cl, S y Na los cuales pueden ser impurezas que resultaron de los precursores usados en la síntesis. La presencia de Fe y O también es predominante en los espectros c) y d), sin embargo, en el espectro c) se detectó la presencia de trazas de S y K. También se debe mencionar que la presencia de carbono en los espectros puede ser producto de la cinta de carbono utilizada para sujetar las partículas al porta muestras.

Aunque la detección de O no es concluyente en esta técnica, se podría tener una posible formación de óxidos de Fe, lo cual se va a verificar con la caracterización estructural.

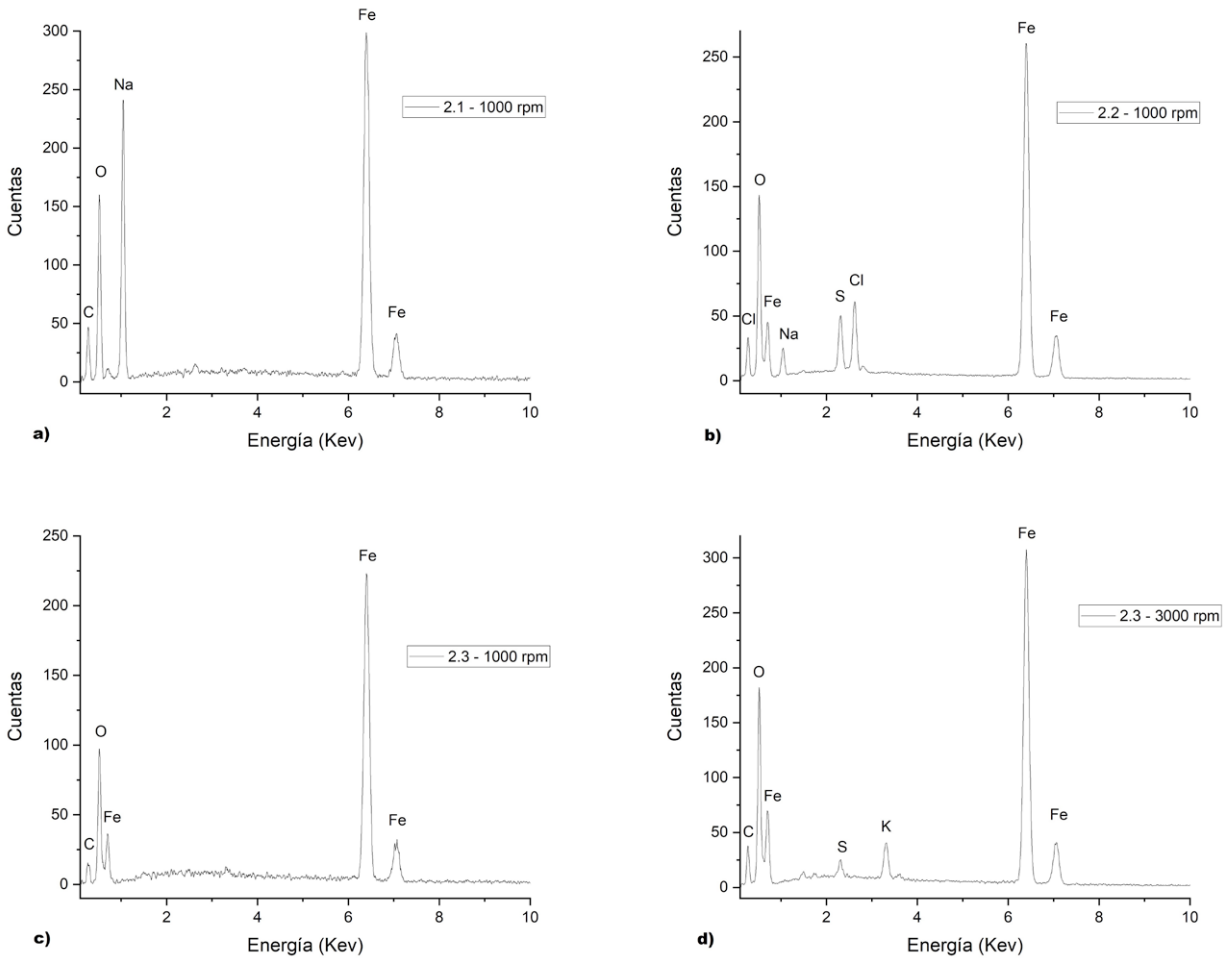


Figura 6. Espectro EDS a) síntesis 2.1, b) síntesis 2.2, c) síntesis 2.3 a 1000 rpm, d) síntesis 2.3 a 2000 rpm

3.3. Caracterización estructural

La caracterización cristalográfica de las partículas se muestra en la figura 7. El patrón de difracción a) muestra un comportamiento amorfo de la estructura de las partículas obtenidas mediante el método 2.1. También presenta 2 picos que coinciden con óxido de hierro, el cual corresponde con el patrón ICDD 00-039-0238 de la maghe-

mita. Estos resultados son comparables con otros resultados reportados [16], [17]. Este tipo de estructuras, especialmente las partículas amorfas, tienen propiedades fisicoquímicas diferentes mostrando respuestas de magnetización más débiles que las mostradas por las mismas partículas con una estructura cristalina definida [18].

En el difractograma b) correspondiente al método de síntesis 2.2 se observan claramente los picos correspondientes a las estructuras cristalinas de los óxidos de hierro. La presencia de magnetita en esta muestra es consistente con el patrón de difracción identificado en las bases de datos como ICDD 01-075-0449 y la magnetita identificada coincide con ICDD 00-025-1402. Estos resultados son comparables con los reportados en otras investigaciones [19]. Como se observó en la EDS, esta muestra tenía elementos adicionales como S, Cl y Na que formaban estructuras salinas cristalinas como el FeOCl que coincidía con el patrón de difracción identificado por la referencia ICDD No. 01-074-1369 y el FeS identificado por la referencia ICDD No. 00-049-1632.

El difractograma c) permite identificar que las partículas presentan una única estructura cristalina ortorrómbica, que corresponde con los picos característicos de la magnetita, Fe_3O_4 . Estos picos coinciden con el patrón de difracción ICDD No. 01-075-1609. Este resultado es comparable con el obtenido en otras investigaciones [20], [21], donde analizaron nanocompuestos, encontrando óxidos de hierro conocidos como magnetita, los cuales presentaron patrones de difracción equivalentes.

El uso de temperatura en la obtención de las partículas mediante el método de síntesis 2.3 mejoró la definición de los picos comparado con el del método 2.2 el cual se desarrolló sin temperatura. Este comportamiento es equivalente al obtenido por [22], en donde obtuvieron partículas magnéticas mediante la técnica de sol-gel y coprecipitación a bajas y altas temperaturas.

En el difractograma d) se evidencia la presencia de dos estructuras cristalinas las cuales corresponden con los óxidos de hierro magnetita y hematita, donde los picos principales para la magnetita son $35,41^\circ$, $43,04^\circ$, $53,4^\circ$ y $62,5^\circ$, y los picos característicos para la hematita son $24,16^\circ$, $33,18^\circ$, $39,91^\circ$ y $49,4^\circ$. La magnetita puede estar presente en las partículas como un recubrimiento de estas, lo cual se analizará en la caracterización magnética.

Estos resultados obtenidos a través de los métodos de síntesis 2.2 y 2.3 son comparables con los resultados reportados en la literatura, en cuanto a la morfología, así

como el tamaño de partícula, lo cual significa que estos métodos son viables para lograr obtener nanopartículas de magnetita y maghemita, con materiales exequibles y de fácil uso y desarrollo.

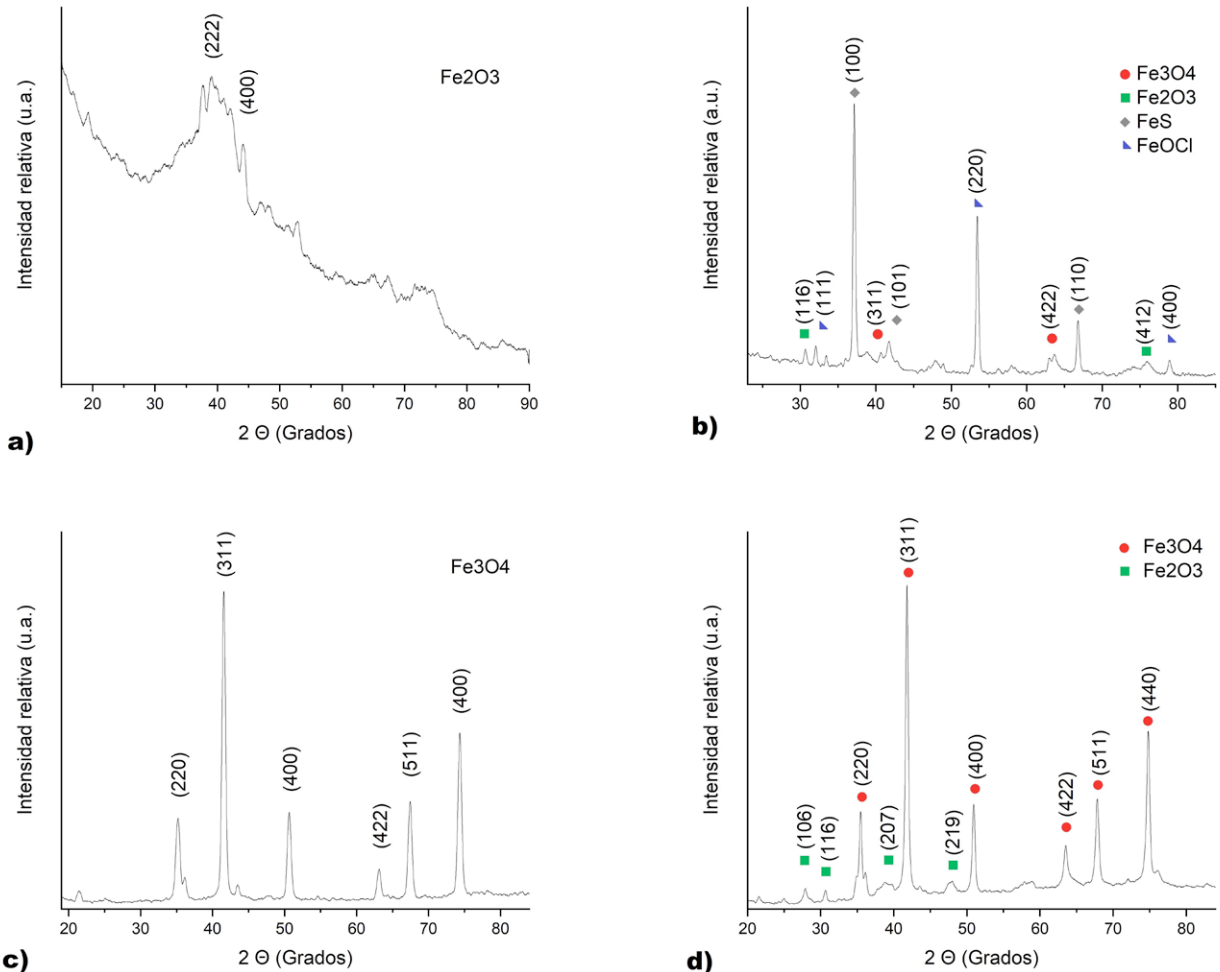


Figura 7. Difractograma a) síntesis 2.1, b) síntesis 2.2, c) síntesis 2.3 a 1000 rpm, d) síntesis 2.3 a 2000 rpm

3.4. Caracterización magnética

Debido a que las únicas partículas que cumplen con el tamaño nanométrico son las obtenidas mediante el método 2.3 tanto a 1000 rpm como a 2000 rpm, son a estas nanopartículas a las cuales se les realizó la caracterización magnética mostrada a

continuación. Las gráficas a) y b) de la figura 8 muestran las gráficas de susceptibilidad magnética medidas para ambas muestras de nanopartículas. Sus perfiles difieren de la curva de susceptibilidad común de la magnetita a granel [23], ya que muestran en cambio el comportamiento típico de las partículas de magnetita de tamaño nanométrico [24], en el que destaca la ausencia de la temperatura de bloqueo (TB), incluso a temperatura ambiente. La temperatura de irreversibilidad (T_{irr}) está definida como el punto que divide las curvas ZFC y FC, y esto no se evidenció en ninguno de los dos tipos de nanopartículas magnéticas. Lo anterior sumado a que el valor de TB está por encima de la temperatura ambiente, es típica de sistemas con fuertes interacciones magnéticas dipolo-dipolo, los cuales restringen el efecto de la energía térmica. Estas fuertes interacciones en ambas muestras de nanopartículas se confirmaron además por la planitud constante en sus curvas de FC, sin cambios notables en sus valores de susceptibilidad magnética con el aumento de la temperatura. Las fuertes interacciones dipolares entre las partículas encontradas en las nanopartículas producidas a ambas velocidades de agitación, conducen a un comportamiento tipo vidrio de espín (*spin-glass-like*) dentro de las partículas [12].

El efecto producido por campo aplicado sobre las propiedades magnéticas de las nanopartículas se muestra en la figura 8c y 8d, donde se puede apreciar una ausencia de histéresis, los altos valores de magnetización de saturación (MS), la baja magnetización de remanencia (MR) y la coercitividad (HC) confirman su comportamiento magnético suave y superparamagnético [23]. La magnetización de saturación y de remanencia para las partículas sintetizadas a 1000 rpm fueron 85,05 emu/g y 10,32 emu/g, mientras que los valores medidos de las nanopartículas producidas a 2000 rpm fueron 63,41 emu/g y 9,54 emu/g. El valor obtenido en la coercitividad (HC) evidenció un comportamiento mayor en las partículas obtenidas a menor frecuencia de agitación con un valor de 131,5 Oe frente a 120,6 Oe del otro método. La relación que existe entre la remanencia y la magnetización de saturación determina el carácter magnético de las partículas, que en este caso es muy estrecho, por lo tanto, se puede decir que las partículas presentan un comportamiento magnético suave. Los valores pequeños de MS y MR de las nanopartículas obtenidas a 2000 rpm están relacionados estrechamente con el tamaño pequeño promedio de partícula y también con la oxidación del Fe. Las nanopartículas magnéticas pequeñas tienen áreas superficiales más altas, por lo que aumenta el desorden de espín superficial [12].

Teniendo en cuenta las características de las nanopartículas magnéticas, se puede explicar este comportamiento en términos de morfología de núcleo-caparazón, como se ilustra en la figura 9 [25]. En el núcleo de las nanopartículas existen espines

alineados con un comportamiento ferromagnético, y también tienen una superficie de tipo vidrio de espín (spin-glass-like) donde los espines no son colineales. Por lo tanto, cuando se aplica un campo magnético externo durante el procedimiento de ZFC, los espines del núcleo y los de la superficie se desacoplan. En primer lugar, los espines del núcleo se alinean a un cierto nivel, mientras que los espines externos permanecen desordenados. Por el contrario, cuando se aplicó el procedimiento FC, el acoplamiento de espines se logró a altas temperaturas. De esta manera, cuando se realiza la medición mientras la temperatura está disminuyendo, se aprecia como la trayectoria de $x(T)$ se vuelve irreversible.

La principal diferencia entre las curvas de susceptibilidad de las nanopartículas magnéticas producidas a velocidades de agitación de 1000 rpm y las obtenidas a 2000 rpm, fue la transición de Verwey (TV). La magnetita a 120 K experimenta una transición estructural de monoclinica ($T < TV$) a cúbica ($T > TV$). La TV en la magnetita de tamaño nanométrico es todavía objeto de investigación [24], pero se ha documentado que su valor es menor que el reportado para la magnetita a granel. La transición de Verwey para las nanopartículas producidas por el método de síntesis 2.3 a 1000 rpm fue de las dos nanopartículas de magnetita producidas se identificaron a 115 K y de 130 K para las producidas a 2000 rpm; sin embargo, este punto de inflexión fue más evidente en las nanopartículas de magnetita sintetizadas a 1000 rpm. Esta transición al igual que la TB es sensible a la estequiometría de la magnetita, su anisotropía superficial y su tamaño de partícula [24]. Como resultado se obtiene un pequeño tamaño promedio de las partículas de magnetita obtenida a 2000 rpm y su oxidación parcial a maghemita desvanece la TV en su curva de susceptibilidad. Esta oxidación también disminuye convenientemente los parámetros magnéticos (MS, MR, HC y $x(T)$), para favorecer el carácter superparamagnético de las nanopartículas de magnetita.

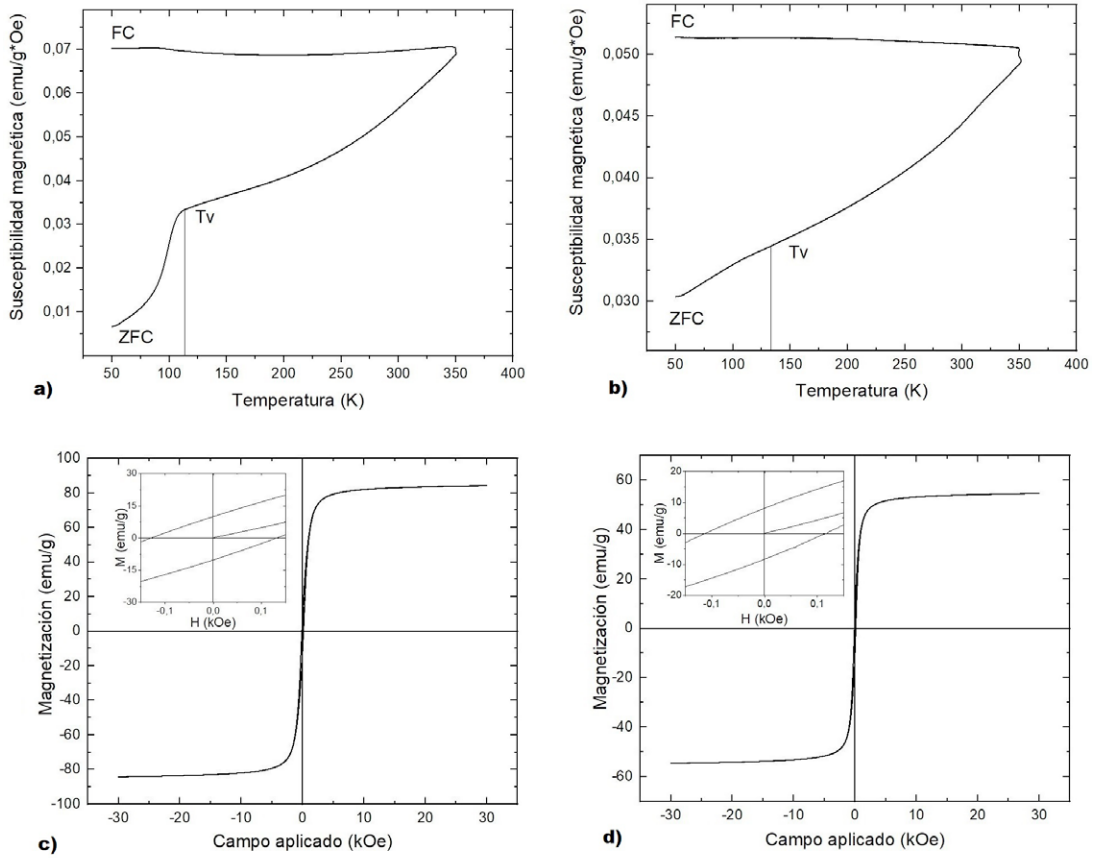


Figura 8. Gráficas de susceptibilidad magnética a) síntesis 2.3 a 1000 rpm, b) síntesis 2.3 a 2000 rpm, Gráficas de histéresis c) síntesis 2.3 a 1000 rpm, d) síntesis 2.3 a 2000 rpm

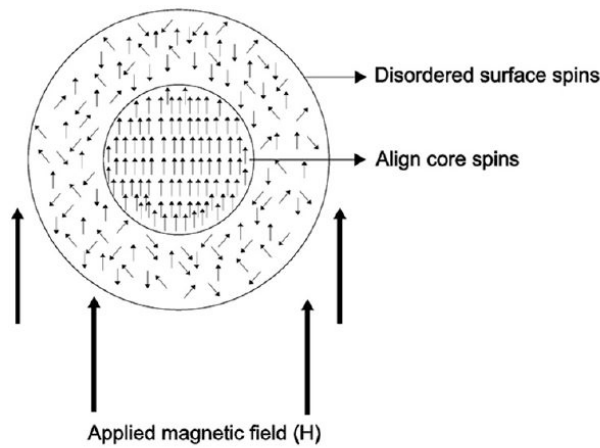


Figura 9. Representación del comportamiento magnético núcleo-cascara (core-shell) de las nanopartículas [26]

4. Conclusiones

El propósito principal de este trabajo fue producir partículas de tamaño nanométrico mediante diferentes métodos sencillos de reproducir en la síntesis mediante coprecipitación.

Con el uso de la síntesis 2.1 se obtuvo morfología irregular y de diferentes tamaños en la escala micrométrica, una composición química elemental típica de óxidos de hierro, aunque con pequeñas trazas de Na y una estructura principalmente amorfa con algunos picos de maghemita.

En la síntesis 2.2 encontramos una morfología más homogénea con un tamaño promedio de partícula de 539.57 ± 31 nm, es decir, un tamaño promedio de partícula 15 veces menor, la composición química de estas partículas fue mayormente de Fe y O, aunque se encontraron trazas de Cl y S y tienen una estructura cristalina compuesta por magnetita, maghemita, sulfuro de hierro y cloruro de hierro.

Las partículas obtenidas mediante el método 2.3 a 1000 rpm presentaron una morfología homogénea esférica con un tamaño promedio de partícula de 149.94 ± 28.9 nm, es decir, un tamaño promedio 3.6 veces menor que la obtenida con la síntesis 2.2, aunque en algunas zonas se presentan algunas aglomeraciones, la composición química elemental de estas partículas está compuesta por Fe y O y su estructura cristalina es de magnetita. Estas partículas presentaron un comportamiento superparamagnético.

Por último, las partículas obtenidas mediante la síntesis 2.3 a 2000 rpm evidencian una morfología homogénea y esférica, con menores aglomeraciones y con un tamaño promedio de partícula de 89.84 ± 17.2 nm, es decir un tamaño 1.7 veces menor que la obtenida con la síntesis 2.3 a 1000 rpm. La composición química elemental arrojó que los elementos principales son Fe y O, aunque se detectaron trazas de S y K con una estructura cristalina compuesta por magnetita y maghemita. Estas partículas presentaron valores comparados con las partículas obtenidas mediante 2.3 a 1000 rpm de magnetización de saturación 25.4 % menor, magnetización remanente 7.6 % menor y campo coercitivo 8.3 % menor, lo cual otorga un mejor comportamiento superparamagnético a estas partículas. Las curvas de susceptibilidad magnética también evidenciaron los fuertes efectos de comportamiento tipo *spin glass* y de anisotropía.

Estos resultados mostraron que el método de obtención tiene una gran influencia en la morfología y el tamaño de las partículas, siendo las partículas obtenidas por el método 2.3 a 2000 rpm las más adecuadas por su forma homogénea, esférica y de tamaño nanométrico, hasta 88 veces menor que las obtenidas por el método 2.1 y hasta 6 veces menor que las del método 2.2. Estos resultados muestran un camino de fácil obtención de partículas con grandes posibilidades en cuanto a aplicaciones futuras debido al tamaño, la estructura y las propiedades magnéticas que se logran obtener.

Agradecimientos

La realización de este trabajo fue posible gracias al apoyo de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM, a través del Proyecto PAPIIT IT101221 “Desarrollo de Tecnologías Alternativas de Modificación de Superficies para la Mejora de Materiales de Potencial Industrial”.

Referencias

- [1] J. Li, J. Yu, S. Wu, L. Pang, S. Amirkhanian, and M. Zhao, “Effect of inorganic ultraviolet resistance nanomaterials on the physical and rheological properties of bitumen,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 152, pp. 832–838, 2017.
- [2] D. Zhang, H. Zhang, C. Zhu, and C. Shi, “Synergetic effect of multi-dimensional nanomaterials for anti-aging properties of SBS modified bitumen,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 144, pp. 423–431, 2017.
- [3] B. Kisan *et al.*, “Finite size effects in magnetic and optical properties of antiferromagnetic NiO nanoparticles,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 50, no. 1, 2014.
- [4] M. Virumbrales, V. Blanco-Gutiérrez, A. Delgado-Cabello, R. Sáez-Puche, and M. J. Torralvo, “Superparamagnetism in CoFe₂O₄ nanoparticles: An example of a collective magnetic behavior dependent on the medium,” *J. Alloys Compd.*, vol. 767, pp. 559–566, 2018.
- [5] J. H. Hankiewicz *et al.*, “Nano-sized ferrite particles for magnetic resonance imaging thermometry,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 469, no. August 2018, pp. 550–557, 2019.
- [6] A. C. Bakenecker, M. Ahlborg, C. Debbeler, C. Kaethner, T. M. Buzug, and K. Lüdtke-Buzug, “Magnetic particle imaging in vascular medicine,” *Innov. Surg. Sci.*, vol. 3, no. 3, pp. 179–192, 2020.

- [7] Y. Du, X. Liu, Q. Liang, X. J. Liang, and J. Tian, "Optimization and design of magnetic ferrite nanoparticles with uniform tumor distribution for highly sensitive MRI/MPI performance and improved magnetic hyperthermia therapy," *Nano Lett.*, vol. 19, no. 6, pp. 3618–3626, 2019.
- [8] M. Musielak, I. Piotrowski, and W. M. Suchorska, "Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIOs) as a multifunctional tool in various cancer therapies," *Reports Pract. Oncol. Radiother.*, vol. 24, no. 4, pp. 307–314, 2019.
- [9] B. C. Hodges, E. L. Cates, and J. H. Kim, "Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 8, pp. 642–650, 2018.
- [10] A. V. Samrot *et al.*, "Adsorption efficiency of chemically synthesized Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIOs) on crystal violet dye," *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, vol. 4, no. September 2020, p. 100066, 2021.
- [11] I. Karimzadeh, M. Aghazadeh, M. R. Ganjali, P. Norouzi, T. Doroudi, and P. H. Kolivand, "Saccharide-coated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles (SPIOs) for biomedical applications: An efficient and scalable route for preparation and in situ surface coating through cathodic electrochemical deposition (CED)," *Mater. Lett.*, vol. 189, pp. 290–294, 2017.
- [12] J. J. A. Medrano *et al.*, "Evidence of particle-particle interaction quenching in nanocomposite based on oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles after over-coating with essential oil extracted from Croton cajucara Benth," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 466, pp. 359–367, 2018.
- [13] S. Saesoo *et al.*, "Characterization of liposome-containing SPIOs conjugated with anti-CD20 developed as a novel theranostic agent for central nervous system lymphoma," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 161, pp. 497–507, 2018.
- [14] N. Saxena *et al.*, "Thermal and microwave synthesized SPIOs: Energy effects on the efficiency of nano drug carriers," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 111, p. 110792, 2020.
- [15] H. E. Toma, D. Gomes da Silva, and U. Condomitti, "Nanotecnologia experimental," São Paulo: Blucher, 2016, p. 160.
- [16] H. Shokrollahi, "A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 426, no. October 2016, pp. 74–81, 2017.
- [17] D. Patra, B. Gopalan, and R. Ganesan, "Direct solid-state synthesis of maghemite as a magnetically recoverable adsorbent for the abatement of methylene blue," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 5, p. 103384, 2019.
- [18] V. Van Hoang and D. Ganguli, "Amorphous nanoparticles - Experiments and computer simulations," *Phys. Rep.*, vol. 518, no. 3, pp. 81–140, 2012.

- [19] M. K. Shahid and Y. Choi, "Characterization and application of magnetite Particles, synthesized by reverse coprecipitation method in open air from mill scale," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 495, no. August 2019, p. 165823, 2020.
- [20] V. E. Noval, C. Ochoa, and J. G. Carriazo, "Magnetita una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea," *Rev. Colomb. Quim.*, p. 18, 2017.
- [21] H. Singh *et al.*, "One-Pot Synthesis of Magnetite-ZnO Nanocomposite and Its Photocatalytic Activity," *Top. Catal.*, no. 0123456789, 2020.
- [22] G. Picasso, J. Vega, R. Uzuriaga, and G. P. Ruiz, "Preparación de Nanopartículas de Magnetita por los Métodos Sol-Gel y Precipitación: Estudio de la Composición Química y Estructura," *Rev. de la Soc. Química del Perú*, vol. 78, no. 3, pp. 170–182, 2012.
- [23] A. O. Garzón Posada, D. A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas, and J. R. Ramos Barrodo, "Electromagnetic shielding response of magnetite elastomeric composites: Source and filler content dependence," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 5, pp. 10597–10607, 2020.
- [24] M. Bohra, N. Agarwal, and V. Singh, "A Short Review on Verwey Transition in Nanostructured Fe_3O_4 Materials," *J. Nanomater.*, pp. 1–18, 2019.
- [25] M. H. Flaifel, S. H. Ahmad, M. H. Abdullah, and B. A. Al-Asbahi, "NiZn ferrite filled thermoplastic natural rubber nanocomposites: Effect of low temperature on their magnetic behaviour," *Cryogenics (Guildf)*, vol. 52, no. 10, pp. 523–529, 2012.
- [26] N. Ortiz-Godoy, D. G. Agredo-Diaz, A. O. Garzón-Posada, C. A. Parra Vargas, D. A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas, "A facile method to produce magnetic nanoparticles and its influence on their magnetic and physical properties," *Mater. Lett.*, vol. 293, p. 129700, 2021.

Manufactura aditiva en polímeros, tecnología, aplicaciones y perspectivas

R.G. Valdez^{1*} y A Barba²

¹ Laboratorio de Manufactura Avanzada, Facultad de Ingeniería, UNAM

² Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados, CENISA, Facultad de Ingeniería, UNAM

E-mail: *raul.valdez@ingenieria.unam.edu

1. Introducción

La manufactura aditiva está constituida por una serie de procesos tecnológicos cuyo horizonte se alcanza justo en el punto en que se da la materialización de piezas con amplias posibilidades geométricas, que habiendo pasado por una etapa de Diseño Asistido por Computadora (CAD), pueden ser construidas a través de la deposición progresiva de múltiples capas de diversos materiales, sin la necesidad de equipos específicos para cada modelo.

Los modelos físicos fabricados pueden tener diversos fines, que van desde los prototipos puramente estéticos, pasando por aquellos que sustentan los diferentes procesos de validación, ya sea de tolerancias geométricas, dimensionales, o incluso, de función; hasta aquellos que cumplen con las especificaciones que la aplicación requiere para ser puestas en funcionamiento inmediatamente después de ser impresas.

Los orígenes de la manufactura aditiva en materiales poliméricos tienen más de 40 años, se remontan al año 1981 en Japón, cuando el Dr. Hideo Kodama, del Instituto Municipal de Investigación Industrial de Nagoya, describe un sistema de fabricación de prototipos rápidos a través de un fotopolímero. La idea consistió básicamente en utilizar un depósito de material polimérico fotoendurecible, que al ser expuesto a la luz UV, producía el posterior endurecimiento de la pieza expuesta [1,2]. Aunque nunca se consiguieron los fondos para volverla realidad, sentó la base sobre la cual se efectuarían las primeras deposiciones de capas de polímero de la historia de la impresión tridimensional.

Para 1984, los franceses Alain Le Méhauté, Olivier de Witte y Jean Claude André habían presentado una patente de un proceso de estereolitografía pero su idea no prosperó [3], sin embargo, tan solo tres semanas después el estadounidense Chuck Hull desarrolló su propio sistema prototipo y es en su patente que se acuña por primera vez el término “estereolitografía” [4]. La contribución más significativa a los conceptos previamente establecidos por Hideo Kodama, y que diferenciaron los aportes de Chuck Hull fue el diseño del formato de archivo STL (del inglés, *STereoLithography*) aceptado casi universalmente por los softwares de impresión tridimensional, así como las estrategias digitales de corte y relleno comunes a muchos procesos actuales. El proceso tecnológico empleado por muchos equipos comerciales de impresión tridimensional de gama baja y media es por medio de deposición de filamentos fundidos provenientes de un cabezal extrusor; dichas tecnologías serán explicadas a continuación.

2. Tecnologías de impresión de polímeros

Los Sistemas de Prototipado Rápido (Rapid Prototyping Systems, RPS) son un conjunto de tecnologías, que surgen en los sistemas de Diseño y Manufactura Asistidos por Computadora (CAD/CAM). Los RPS confieren la posibilidad de realizar, con una reducción significativa en el tiempo, diversas pruebas de validación de la geometría definitiva, para así implementar, de ser necesario, la producción en serie de una manera más rápida y con un menor costo asociado. Estas tecnologías distintas de construcción de sólidos parten de la segmentación en cortes paralelos horizontales de piezas representadas en CAD/CAM [5-7].

2.1. Estereolitografía (STL)

La estereolitografía es un procedimiento por el cual se solidifica una resina fotosensible (resinas epoxi y resinas acrílicas) en estado líquido mediante la acción de un láser ultravioleta. Esta solidificación se va realizando por capas hasta completar la pieza.

Una máquina de estereolitografía se compone de una plataforma montada en una cuba de resina líquida, un láser de Helio UV o Argón escanea la primera capa y la plataforma desciende una distancia igual al espesor de la capa, el proceso se repite hasta obtener el modelo tridimensional completo [8], ver figura 1.

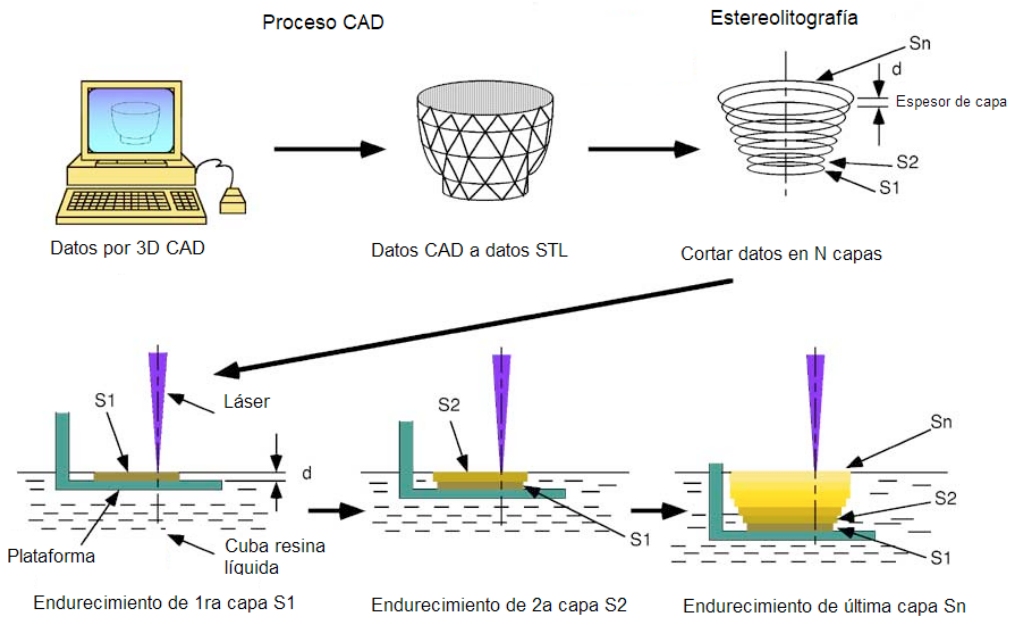


Figura 1 Proceso de estereolitografía (STL) [9]

2.2. Sinterizado selectivo por láser (SLS)

La Sinterización Selectiva por Láser (*Selective Laser Sintering, SLS*) es un proceso cuya principal diferencia con el anterior es el tipo de material empleado; en este caso se usa un polímero en polvo, en lugar de utilizarlo en su forma líquida; los polvos pueden ser principalmente el polietileno, el policarbonato o la poliamida (partículas de 20 a 100 micrómetros), estos se dispersan en la plataforma usando un rodillo y mediante un láser de CO₂ se sinteriza la sección transversal. La temperatura de toda la plataforma se incrementa por debajo del punto de fusión del polímero en polvo mediante un calentador infrarrojo con el fin de minimizar la distorsión por temperatura y facilitar la fusión de la capa anterior. El láser es modulado, de tal forma que solo aquellos granos que entran en contacto directo con este se ven afectados. Una vez que el láser cura una capa la plataforma desciende y se agrega otra capa de polímero mediante el rodillo alimentador. En este proceso no se requiere estructura de soporte ya que el polvo sin sinterizar permanece en el lugar como soporte del modelo [8], ver figura 2.

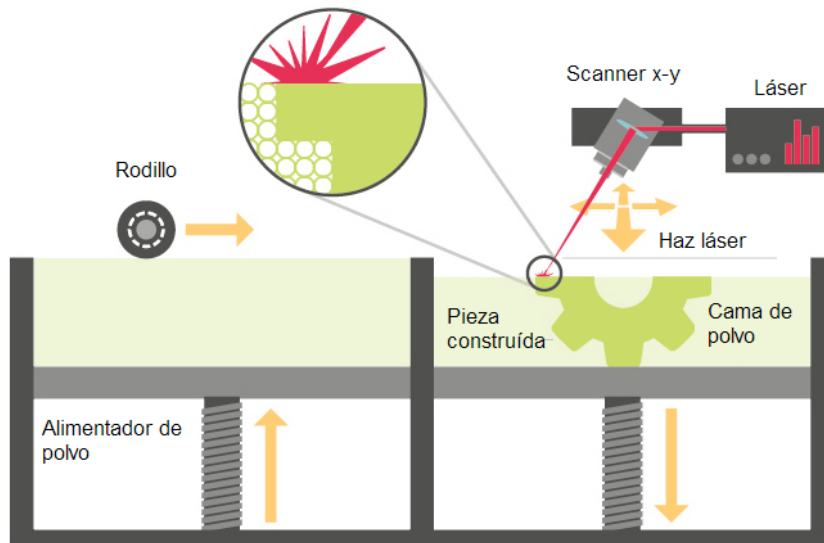


Figura 2. Proceso de Sinterizado Selectivo por Láser (SLS) [10]

2.3. Modelado por Deposición Fundida (FDM)

En el proceso FDM una boquilla o cabezal móvil deposita filamentos de material polimérico fundido como PET, TPU, ASA, ABS y PLA en una charola. El material del filamento es calentado ligeramente por encima de su temperatura de fusión, de esta forma se solidificará en un corto tiempo posterior a la extrusión creando una soldadura fría con la capa inferior.

El filamento sale por el cabezal extrusor en un estado semilíquido, el cabezal se desplaza sobre el plano X-Y definido por el modelo de cada sección o capa. Posteriormente, la plataforma desciende en eje Z dando lugar a una nueva capa sobre la anterior.

En este método existen restricciones acerca de las características geométricas de las piezas por fabricar, especialmente en lo referente a los voladizos, aunque algunos equipos permiten imprimir material de soporte que puede ser removido tras finalizar la creación de la pieza [8], ver figura 3.

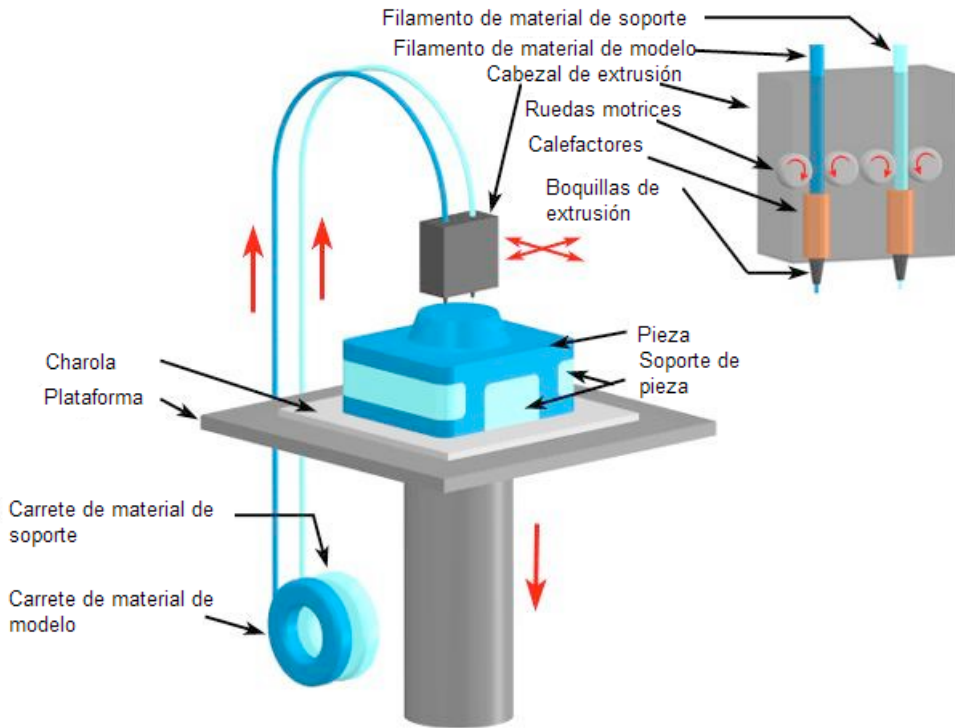


Figura 3. Proceso de Modelado por Deposición Fundida (FDM) [11]

3. Algunas aplicaciones y materiales

3.1. Medicina

Muchos modelos sólidos en tres dimensiones se obtienen por la manufactura aditiva para aplicaciones médicas, a través del procesamiento de datos obtenidos de la tomografía computarizada o la imagen por resonancia magnética. Esta técnica posee una variedad de aplicaciones en el campo de la medicina y la odontología, específicamente en el diagnóstico y planificación de tratamiento quirúrgico de las deformidades faciales, reconstrucciones óseas, dentales o mandibulares, entre otras. Estos modelos sirven también como registros o documentos físicos de la historia clínica de los pacientes y para educar e informar al paciente sobre el desarrollo del tratamiento [12].

3.1.1. Traumatología

Algunas de las especialidades donde se utiliza la manufactura aditiva son la traumatología, para la colocación de injertos y reconstrucciones de defectos óseos de diversa etiología, reconstrucciones de estructuras anatómicas, traumáticas, accidentales, por fracturas, por neoplasias, quirúrgicas, por motivos estéticos, etc. [13-16]. En la figura 4 se observa la construcción de un modelo craneal, útil para la reconstrucción de piso orbital en donde es importante recrear la forma inicial de la cuenca del ojo del paciente para reducir complicaciones como: visión doble (diplopía), protuberancia del ojo (exoftalmos), desplazamiento del globo ocular (enoftalmos) o deterioro del movimiento ocular. Una de las formas posibles de reconstrucción del piso del alvéolo es cubrir la cavidad con un implante de titanio en forma de red. El implante debe tener la forma adecuada para adaptarse a la forma de la órbita. La placa debe ajustarse con precisión a la anatomía del paciente; para lo cual, resulta importante se cuente con el modelo impreso para no realizar este proceso durante la operación [17].

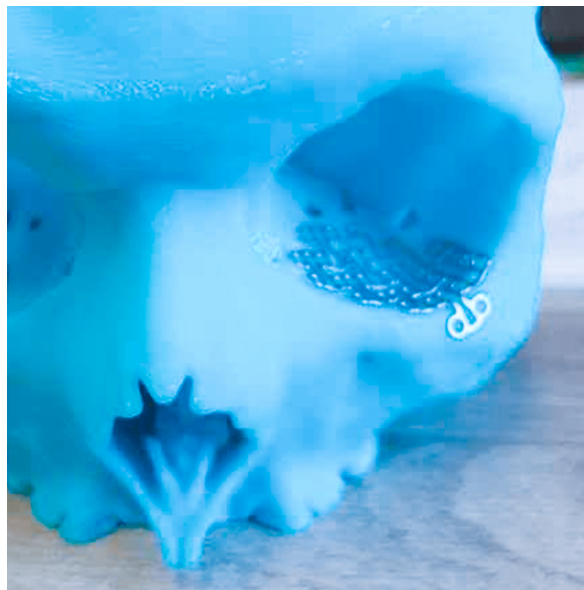


Figura 4. Reconstrucción de piso del alvéolo [17]

3.1.2. Odontología

En el campo de la odontología se utiliza con éxito en las deformaciones dentofaciales, estudios de crecimiento del macizo maxilofacial e investigaciones, implantología, reconstrucciones óseas, dentales y de la Articulación Temporo Mandibular

(ATM), malformaciones de cabeza, cara y cuello, cirugías estéticas y maxilofaciales con etiologías patológicas y/o traumáticas [5,7,13, 18, 19, 20].

Un ejemplo de lo anterior se realizó en el siguiente trabajo, donde una vez creado y exportado el archivo STL junto con los datos de radiología tridimensional, de impresión intraoral y de escáner facial, se reconstruyó completamente el macizo facial del paciente, se planificó la cirugía de inserción de implantes y se generó una guía quirúrgica, impresa, con anillas metálicas para la inserción de las fresas [21] ver figura 5.

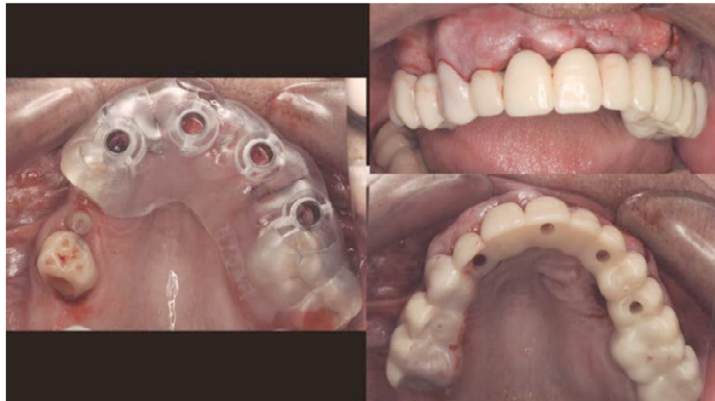


Figura 5. Guía quirúrgica para la inserción de implantes [21]

3.2. Aeronáutica

3.2.1. Componentes estructurales

En 2015 la empresa Aurora Flight Sciences, especialista en sistemas avanzados de vehículos aéreos no tripulados, en conjunto con Stratasys, uno de los gigantes de la impresión 3D; dieron a conocer otra de las aplicaciones de la impresión 3D en la aeronáutica, el primer avión no tripulado con propulsión a chorro que consiguió sobrevolar los aires a 240 km/h, el UAV (*Unmanned Aerial Vehicles*, por sus siglas en inglés).

Este vehículo contaba con más del 80% de sus piezas creadas con impresión 3D, fabricadas a través de tecnologías de deposición fundida. Se utilizó para su fabricación el material ULTEM 9085™, un material ligero, pero de alto rendimiento, que le permitió alcanzar esas velocidades [22], ver figura 6.



Figura 6 UAV, dron impreso en 3D por Stratasys [22]

3.2.2. Componentes cosméticos

Andreas Bastian, un ingeniero que trabaja en Autodesk ha fabricado una estructura de asiento de avión mediante impresión 3D. Esta estructura pesa 766 g lo que equivale a un 54% menos que una estructura convencional. Este resultado fue obtenido gracias a la utilización de la manufactura aditiva. Andreas imprimió por primera vez en 3D el molde plástico de la estructura que se habría utilizado para crear otro molde cerámico con el fin de obtener la pieza final. El ingeniero explica que este método de fabricación podría aligerar significativamente ciertas partes en un avión y así ahorrar combustible durante el vuelo [23], ver figura 7.

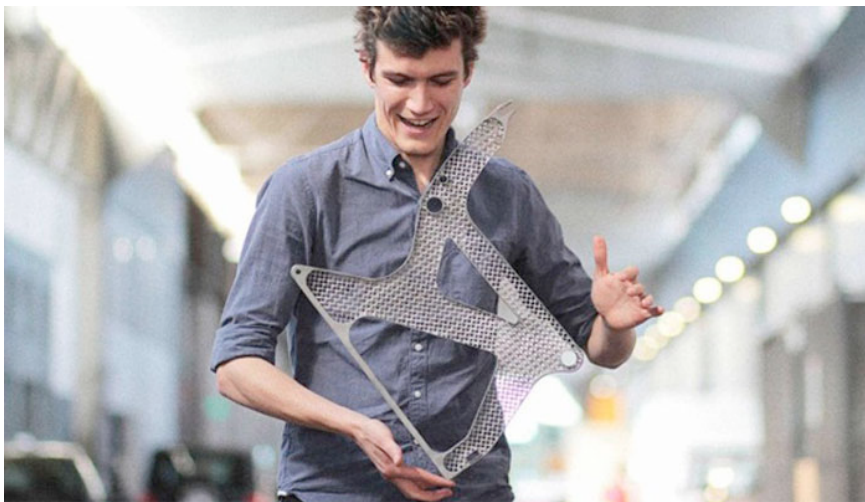


Figura 7. Molde impreso en 3D para la fabricación de un asiento de avión [23]

3.3. Productos de consumo

3.3.1. Deportes

Muchos cascos de bicicleta están hechos principalmente de espuma, que en realidad no proporciona tanta seguridad en caso de caída. Jamie Cook, cofundador y CEO de HEXR, comparte esta opinión. Y es precisamente por este motivo que lanzó HEXR, un nuevo tipo de casco fabricado en poliamida 11 mediante impresión 3D, que debería ofrecer más protección al usuario. Los cascos están personalizados y se pueden adaptar individualmente a la forma de la cabeza mediante un escaneo 3D, lo que permite una comodidad de uso óptima. HEXR también proporciona una aplicación con la que la prueba del casco se puede realizar de forma independiente [24] ver figura 8.



Figura 8. Casco para ciclista impreso en 3D [24]

3.3.2. Automóviles

En 2020, Chevrolet anunció que, para octubre, sus autos de carrera con partes 3D incorporadas habían cubierto unos 130,000 km en el transcurso de la temporada. El fabricante de automóviles ha seguido el ejemplo de su empresa matriz, General Motors, y utiliza cada vez más la fabricación aditiva en su actividad, tanto en la fase de creación de prototipos como en la de producción final. Hasta ahora, los equipos de carreras de la marca Corvette, INDYCAR, NASCAR Camaro y Silverado, han estado conduciendo vehículos con componentes impresos en 3D, demostrando su durabilidad, con los dos nuevos Corvette C8.4 recorriendo más de 14.000 kilómetros [24], ver figura 9.

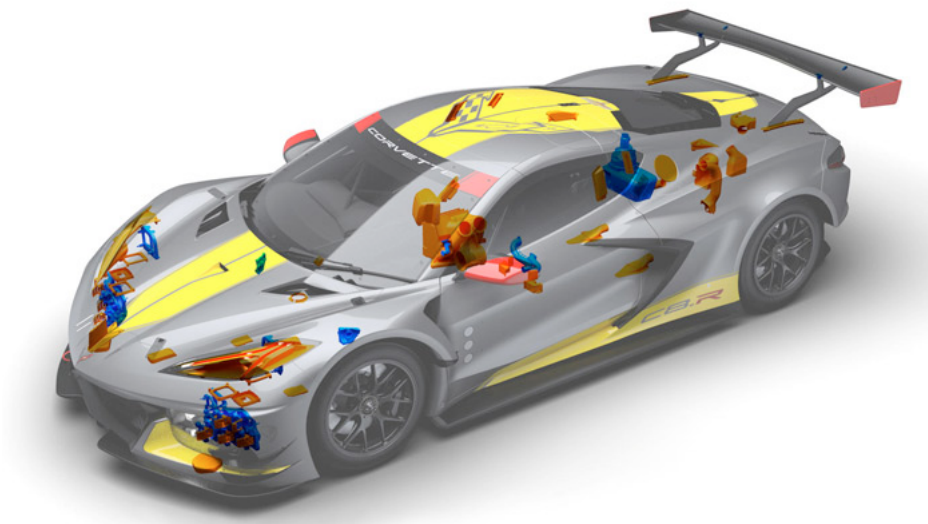


Figura 9. Incorporación de componentes impresos en 3D en la industria automotriz [24]

4. Avances y perspectivas

El empleo de polímeros en MA ha sido llevado a cabo con éxito usando una amplia variedad de polímeros en diferentes formas y composiciones, que incluyen, además de varios polímeros (el más común ABS), materiales compuestos de base polimérica, nanocompuestos, reforzados con fibras continuas o discontinuas, con matriz termoplástica e híbridos. Algunos de los más comunes polímeros empleados en MA incluyen ABS, PLA, nylon, PC, nylon reforzado con fibra de vidrio y resinas epóxicas.

Asimismo, el uso de polímeros en la manufactura aditiva (MA) es un campo que va creciendo en variedad al tiempo que los propios procesos de MA van desarrollándose y madurando [25]. De hecho, un indicador al respecto es que en 2018 significaron del orden de 5.8 billones de dólares [25], y que especialmente los intereses están centrados en polímeros de alto desempeño.

En una reciente y muy amplia revisión, Nat y Nilufar [26] dan algunas orientaciones acerca de hacia dónde se dirigen algunas tendencias en el uso y desarrollo de polímeros y procesos de MA con el empleo de estos materiales y de materiales compuestos con matriz polimérica.

Inicialmente opinan que, en este momento, el objetivo de elaborar piezas con polímeros, mediante tecnologías de MA, no es competir con piezas generadas mediante procesos tales como moldeo por inyección, que resultan mas económicas, sino el de cubrir con ellas necesidades específicas en campos concretos. Uno de los aspectos que se señalan es que habrá una transición desde el uso con propósitos de prototipaje rápido hacia la fabricación a gran escala, que les irá dando mayor presencia a productos poliméricos producidos mediante MA.

Por otro lado, opinan que la incorporación de bajo costo, de materiales reutilizables o la disminución de energía en los procesos, pueden constituirse en factores que permitan ir transitando hacia una elaboración de productos de plásticos por medio de MA, de manera mas amigable con el medio ambiente.

El reto que significa el lograr piezas poliméricas de mayor resistencia mecánica, en alguna medida, se podrá subsanar (opinan los autores), a través del uso de diversos refuerzos, tema que aún requiere mayor desarrollo e investigación.

Un campo que aun presenta carencias y, por tanto, necesita incrementar sus investigaciones, es el de desarrollo de procesos de acabado superficial que puedan otorgar a las piezas poliméricas, producidas por MA, mejores condiciones estéticas y que las puedan proveer de otras características, por ejemplo, conductividad eléctrica, lo que además puede contribuir a disminuir tiempos de proceso y asociado a ello, posibilitar ahorros de energía

Finalmente, un aspecto que necesita ser fuertemente impulsado es el de la síntesis y desarrollo de una mayor cantidad de otros polímeros apropiados para ser empleados como suministro para realizar con ellos piezas mediante MA, incluso con novedosos materiales compuestos de base polimérica, con adecuados refuerzos, para convertirse en materiales para ser procesados mediante tecnologías de MA. Algunas opciones recientes son polímeros con memoria de forma, elastómeros, y materiales con respuesta térmica.

Algunos de los campos con mayor proyección para aplicaciones de este tipo de materiales son: la electrónica, los biomateriales, la construcción, la industria textil y la aeroespacial

Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGAPA UNAM por su apoyo, a través de los Programas PAPIIME PE100218 “Programa para la Actualización y Mejora de la Enseñanza y Aprendizaje de temas de Materiales, Manufactura e Ingeniería de Superficies”, PAPIIT IT101318 “Desarrollo de Tecnologías de Superficie para la Optimización de Componentes y Sistemas” y PAPIIT IT101221 “Desarrollo de Tecnologías Alternativas de Modificación de Superficies para la Mejora de Materiales de Potencial Industrial”.

Referencias

- [1] Hideo Kodama, “A Scheme for Three-Dimensional Display by Automatic Fabrication of Three-Dimensional Model,” *IEICE TRANSACTIONS on Electronics* (Japanese Edition), vol. J64-C, No.4, pp.237–241, April 1981.
- [2] Hideo Kodama, “Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer,” *Review of Scientific Instruments*, Vol. 52, No. 11, pp. 1770–1773, November 1981.
- [3] Jean-Claude, Andre. “Dispositif pour realiser un modele de piece industrielle”. National De La Propriete Industrielle.
- [4] U.S. Patent 4,575,330 “Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography”
- [5] Álvarez C, Carrillo JS, Fernández J, Grille C. Avances en equipamientos (I): “La Estereolitografía y sus materiales, un paso hacia el futuro”. *Cient Dent.* 2006;3(2):151-156.
- [6] Bouyssié J, Bouyssié S, Sharrock P, Durand D. “Stereolithographic models derived from X-ray computed tomography - Reproduction accuracy”. *Surg Radiol Anat.* 1997;19:193-9 .
- [7] Jiménez R, Benavides A, “La estereolitografía en la Facultad de Odontología de la UNAM”. *Rev. Odontol. Mex.* 2005;9(5):48-50.
- [8] Almaraz, J, Iruegas, R. (2016). “Manufactura de componentes para un taladro quirúrgico mediante la aplicación de impresión tridimensional” (tesis de licenciatura). Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, México: pp. 46-48.
- [9] <http://www.thagiwara.jp/rp-resin/IUPAC/iupac2000.html>
- [10] <https://rapidfab.ricoh-europe.com/es/tecnologias/sls/>
- [11] <https://todo-3d.com/fdm-fff-modelado-deposicion-fundida/>
- [12] Bocanegra A, Fernández D, Ubaqui D, “Estereolitografía: conceptos básicos” *Rev. Estomatol Herediana.* 2013 Abr-Jun;23(2):96-100.

- [13] Ortakoglu K, Karacay S, Sencimen M, Akin E, Ozyigit A, Bengi O. "Distraction osteogenesis in a severe mandibular deficiency. Case Report". *Head & Face Med.* 2007;3:7.
- [14] Kusek E. "The Use Of Laser Technology (Er;Cr:Ysgg) And Stereolithography to Aid In the Placement of a Subperiosteal Implant: Case Study". *J Oral Implant.* 2009; 35(1):5-11.
- [15] Kim K, Yeatts A, Dean D, Fisher P. "Stereolithographic Bone Scaffold Design Parameters: Osteogenic Differentiation and Signal Expression". *Tissue Engineering Part B Reviews.* 2010;16(5):523-39.
- [16] Kurt W, Buitrago-Télliz C, "Dental paleoradiology: applications in paleoanthropology and paleopathology"- *CanadAssocRadiol J.* 2004;55(4):258-63.
- [17] <https://www.crear4d.com/impresion-3d-reconstruccion-fa/>
- [18] Mehra P, Miner J, D'Innocenzo R, Nadershah M. "Use of 3-D Stereolithographic Models in Oral and Maxillofacial Surgery". *J Maxillofac Oral Surg.* 2011;10(1):6-13.
- [19] Toro C, Robiony M, Costa F, Zermanand N, Politi M. "Feasibility of preoperative planning using anatomical facsimile models for mandibular reconstruction". *Head Face Med.* 2007;3:5.
- [20] Sabol J, Grant G, Liacouras P, Rouse S. "Digital Image Capture and Rapid Prototyping of the Maxillofacial Defect". *J Prosthodont.* 2011;20:310-14.
- [21] Bowen A, Arnáiz F, Cabanas J. "Flujo Digital en Implantología". *Especial implantes.* Julio 2019.
- [22] <https://www.3dnatives.com/es/dron-impreso-en-3d-17112105/>
- [23] <https://www.3dnatives.com/es/impresion-3d-en-la-aeronautica-010320182/#!>
- [24] <https://www.3dnatives.com/es/top-deportes-e-impresion-3d-10062016/>
- [25] Schmidt D., *Perspectives on the future of additive manufacturing. Innovative Materials for Additive Manufacturing* 2020.
- [26] Nath S, Nilufar S. "An Overview of Additive Manufacturing of Polymers and Associated Composites". *Polymers* 2020, 12, 2719; doi:10.3390/polym12112719.
- [27] Alghamdi, S.; John, S.; Roy Choudhury, N.; Dutta, N.K. Additive "Manufacturing of Polymer Materials: Progress, Promise and Challenges". *Polymers* 2021, 13, 753. <https://doi.org/10.3390/polym13050753>.
- [28] Liu G. et al. Additive manufacturing of structural materials. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100596>.
- [29] Maguire A, Pottackal N, Saadi M, Rahman M, Ajayan P. "Additive manufacturing of polymer-based structures by extrusion technologies". *Oxford Open Materials Science*, 2021, 1(1): itaa004. doi: 10.1093/oxfmat/itaa004.

Manufactura aditiva de materiales metálicos. Sinterizado directo de metal por láser (DMLS)

G. Meza^{1*}, A. Barba, J. Botana²

¹ Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados, CENISA, Facultad de Ingeniería, UNAM.

² Departamento Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química .
Universidad de Cádiz, España.

E-mail: *gmezas0505@gmail.com

1. Sinterizado directo de metal por láser (*Direct Metal Laser Sintering*)

1.1. Definición

La norma ASTM F2792-12a define al sinterizado directo de metal por láser, como un proceso de fusión de capas de polvo, de manera selectiva para fabricar componentes metálicos, sin requerir algún otro proceso de ensamble [10].

1.2. Historia

En 1971, Frechman Pierre Ciraud fue uno de los primeros inventores en desarrollar un método para fabricar piezas con una geometría libre, de un determinado material en polvo, con ayuda de una fuente de energía, en ese entonces utilizó un haz de electrones que le permitía poder solidificarlo. Su idea no llegó a comercializarse, debido que la tecnología de los ordenadores (computadoras) y del láser se encontraba en la etapa de desarrollo [11].

En 1977, Ros Housholder, otro inventor de aquel entonces, presentó un sistema novedoso para desarrollar objetos en tres dimensiones por medio de una tecnología que utilizaba los primeros ordenadores y que con un láser fusionaba las capas del material de manera selectiva sobre una base, con el fin de obtener la forma deseada; Housholder, pudo conseguir la patente. La desventaja del proceso era el costo para

adquirir la tecnología, por lo cual no pudo comercializar su invención, pero una Corporación con siglas DTM se hizo con los derechos, que utilizó para proyectar su negocio con este tipo de tecnología [11].

En 1997, Chuck Hull, fundador de la compañía 3D Systems, [12] y sus colaboradores desarrollaron un portafolio técnico de los aspectos importantes, que hoy forman parte de la base de la fabricación por estereolitografía, la empresa alemana Electro Optical System (EOS) adquiere la exclusiva del desarrollo tecnológico de 3D Systems para poder desarrollar su propia tecnología, con un enfoque hacia la fabricación de componentes de metales [11].

La puesta en marcha de la comercialización del proceso DMLS se produjo debido a la vinculación de las tecnologías de dos empresas, en los inicios de los años noventa; por un lado, Electrolux Rapid Development (ERD), que desarrollaba la metalurgia de polvos, y por el otro, Electro Optical System (EOS), que tenía los derechos de sinterizado láser de plásticos.

Como resultado de la fusión de la tecnología de ambas compañías en 1994, se desarrolló el primer sistema de sinterizado para componentes metálicos comercial, EOSINT M250.

En 1995, la expansión comercial de la EOSINT M250 también permitió el surgimiento de nuevas aleaciones y materiales, que mejoraban la calidad superficial de los componentes fabricados. Los aceros fueron los primeros que tuvieron su desarrollo, como el *DirectSteel 50*, que apareció en 1999, después en 2001, el *DirectSteel 20*, logrando espesores de capa de 20 μm : A esto, le siguieron aleaciones de cobre, como el bronce, con un enfoque más hacia la producción a menor escala.

En 2004, a la EOSINT M250 consigue lograr mejoras importantes en el sistema láser, en la cámara de fabricación y en otros componentes, obteniendo como resultado una máquina de impresión de nueva generación, la EOSINT M270, con la diferencia significativa del uso de un láser de estado sólido para sinterizar el material.

Electro Optical System EOS GmbH, que es sin duda, una de las principales compañías líderes en el mercado de la fabricación de máquinas de sinterizado láser en metal, con equipos como la M280/90/400, permiten procesar diversos tipos de aleaciones, desde acero inoxidable, titanio, aleaciones de níquel, aluminio, entre otros. Cada equipo, se encuentra equipado con un láser de estado sólido Nd: YAG, que brinda mejores ventajas en intensidad, dinámica y calidad del haz [13], [14].

1.3. Equipo

De manera general, las impresoras por DMLS se encuentran constituidas por una cámara de proceso de sinterizado, un recubridor, un sistema de extracción, una plataforma de fabricación y una unidad óptica. Cada uno de estos elementos es el responsable de los parámetros de consolidación de los componentes fabricados y que corresponden a la potencia del láser, el patrón de esparcimiento de la capa polvo, la velocidad de escaneo del láser, el precalentamiento de la placa de fabricación, la recirculación de un gas inerte para evitar la oxidación del polvo metálico; cada uno de ellos determina las propiedades mecánicas y el acabado superficial de los componentes [6].

1.4. Proceso de fabricación

En la cámara de proceso tiene lugar el sinterizado del polvo metálico, bajo una atmósfera de gas neutro que puede ser controlada mediante sensores, con el fin de evitar la oxidación del polvo metálico durante el procedimiento; un sistema de extracción, que está formado por tres compartimentos, uno de estos es la plataforma de fabricación, que permite subir y bajar la placa, donde es esparcido el polvo metálico para ser fusionadas; el segundo compartimento es el dispensador, cuya función es elevar el suministro de polvo necesario, durante la fabricación; y el tercer compartimento es el recolector, que se encarga de almacenar el polvo excesivo mientras es esparcido en la placa de fabricación, figura 1. [5]

Como se ha dicho, la plataforma de fabricación sujeta a una placa plana de metal, que es fijada e intercambiable, su movimiento es sobre el eje z, y es la responsable de disminuir la distancia que determina el espesor de la capa de sinterizado. Otra de sus funciones es absorber las altas energías concentradas por el sinterizado, además de que ejerce como forma de unión para mantener la posición del componente durante su fabricación, y así, compensar los esfuerzos internos.

El recubridor, también llamado *recauter*, es un dispositivo de control que es desplazado por un motor a pasos, que le permite desplazarse en sentido horizontal de un extremo a otro en la cámara de proceso. Su función es distribuir uniformemente el polvo metálico del dispensador hacia la placa de fabricación, y el sobrante se deposita en el compartimento colector.

Un elemento que forma parte del *recauter* es la cuchilla fabricada de un material más resistente que las aleaciones, que son fusionadas durante el proceso de sinterizado,

es un tipo de cerámica ZrO_2 . Su función es asegurar el mismo espesor de la capa de polvo distribuido sobre la placa. Por el tipo de material con el que es fabricada, no permite el desprendimiento de residuos que puedan afectar al proceso.

La unidad óptica del sistema láser tiene la función de dirigir el haz en torno a la cámara de proceso, el módulo está compuesto por un colimador que permite al haz ser direccionado hacia la unidad de ampliación, que determina la distribución del haz y el enfoque con destino hacia el escáner. Llegada la señal a este punto, el escáner tiene la misión decisiva de direccionar con precisión hacia las capas de polvo para iniciar el sinterizado.

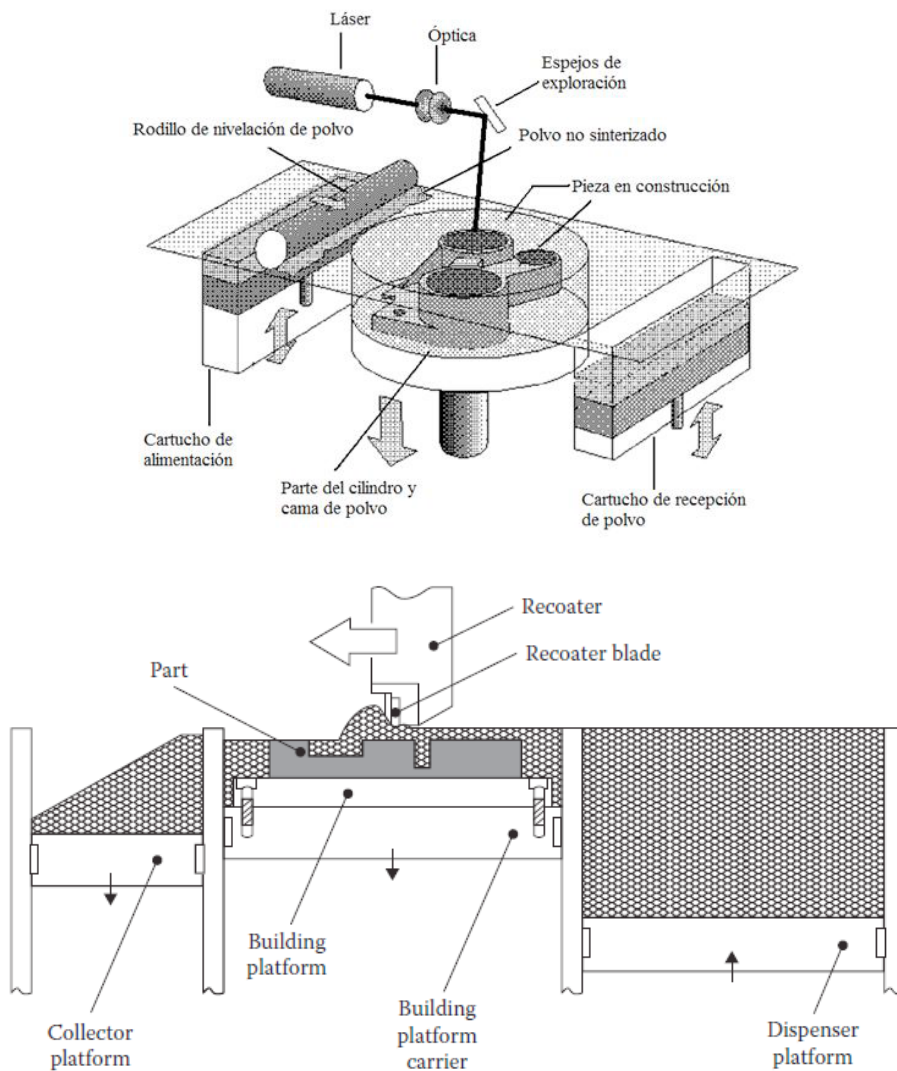


Figura 1. Dos vistas de equipo y proceso de fabricación DMLS [5]

La temperatura que se alcanza durante el proceso de sinterizado es elevada, por lo que en ocasiones, se puede producir la vaporización del polvo, generando residuos que pueden afectar el proceso de fabricación [5]. La compañía EOS solucionó el problema con la filtración de un flujo laminar de gas inerte durante la fusión de las capas. Ahí radica la importancia de asegurar la calidad de fabricación y la relevancia de la utilización de un flujo de gas, al interior de la cámara. El tipo de gas depende mucho de la reactividad de las aleaciones, por lo que existen diferentes tipos que son utilizados, para las diferentes aleaciones comerciales que existen en el mercado.

1.5. Materiales

Las aleaciones metálicas más comunes que son utilizadas para sinterizado directo de metal por láser son el titanio que es uno de los materiales que utiliza argón como gas inerte; el aluminio es otro material importante, el cual puede usar argón o bien nitrógeno; las aleaciones de base níquel, que emplean argón, mientras que aleaciones como aceros inoxidables o las de cromo-cobalto utilizan normalmente nitrógeno [8].

Electro Optical System (EOS) ha desarrollado aleaciones de polvo metálico, utilizadas para DMLS.

A continuación, se describe el tipo de aleación, la nomenclatura y su aplicación industrial [14].

Aceros Maraging, con aplicación en moldes de inyección para producir en serie, y partes mecánicas.

ESOS Acero Maraging (18 Mar 300/1.27709)

Aceros inoxidables, con aplicación en prototipos, en la producción en serie, ingeniería mecánica, tecnología médica, industria aeroespacial, y en la inyección de moldes.

ESOS Acero Inoxidable GP1, (17-4/1.4542)

ESOS Acero Inoxidable PH1, (15-5/1.4540)

ESOS Acero Inoxidable 316L, (1.4404/UNS S31673)

ESOS Acero Inoxidable CX, (Acero grado herramienta)

ESOS Acero Inoxidable 17-4PH, (1.4245/X5CrNiCuNb 17-4, ASTM F899-12b)

Aleaciones de níquel, con aplicación en componentes de turbina, en prototipos, en componentes para producción en serie, y componentes en condiciones térmicas de alta oxidación.

EOS Aleación de níquel IN718, (Inconel 718, UNS N07718, AMS 5662, mat. #2.4668)

EOS Aleación de níquel IN625, (Inconel 625, UNS N06625, AMS 5666F, mat. #2.4856)

EOS Aleación de níquel HX, (UNS N06002)

Aleaciones de cobalto-cromo, con aplicación en ingeniería mecánica, componentes para producción en serie, prototipos, y en el área de medicina dental.

EOS Cromo cobalto MP1, (Superaleación de CoCrMo, UNS R31538, ASTM F75)

EOS Cromo cobalto SP2, (Superaleación de CoCrMo)

EOS Cromo cobalto RPD, (Superaleación de CoCrMo).

Aleaciones de titanio, con aplicación en la industria aeroespacial, implantes médicos, médica dental, prototipos, y la producción en serie de componentes.

EOS Titanio Ti64, (Ti6Al4V metal ligero)

EOS Titanio Ti64ELI, (Ti6Al4V ELI)

EOS Titanio TiCP*, (TiCP grado 2, 3.7035, ASTM F67 (UNS R50400), ISO5832-2)

Aleaciones de aluminio, con aplicación en ingeniería mecánica, prototipos, y la producción en serie de componentes.

EOS Aluminio AlSi10Mg, (AlSi10Mg metal ligero)

1.6. Parámetros de fabricación

Los parámetros de fabricación representan la clave más importante en la consolidación de los componentes, ya que determinan las propiedades mecánicas y el acabado superficial. La densidad de energía (ED) durante el proceso depende de la potencia del laser, la velocidad de escaneo, el espacio de marcado del láser, y el espesor de la capa de polvo, que son de suma importancia para evitar los defectos en los componentes [15].

Un aspecto importante es el precalentamiento de la placa de construcción antes de iniciar con el proceso, esto permite una mejor conducción de la energía hacia las

primeras capas de polvo, con el fin de evitar la presencia de tensiones internas en los componentes.

1.7. Preparación para la fabricación

La puesta en marcha de la fabricación de cualquier tipo de componente metálico por DMLS, y en general, en la fabricación aditiva se inicia a partir de un modelo digital, los pasos del proceso se describen en la figura 2 [6], [12].



Figura 2. Proceso de fabricación AM

Paso 1. El modelo digital se encuentra en un formato de diseño asistido por computadora, CAD (*Computer Aided Design*), el modelo puede ser un diseño nuevo, que se genera, o bien puede ser el escaneo de algún componente que se desea fabricar.

Paso 2. Una vez que se obtiene el modelo CAD, el paso siguiente es convertir el fichero en formato STL (*Standard Triangle Language*), un tipo de fichero que determina la geometría del objeto, con base en una malla de triángulos cerrada.

Paso 3. El fichero STL se exporta a un tipo de software, como lo es *Materialise Magics*, donde el modelo se revisa para evitar cualquier tipo de error de triangulación en su superficie. Una vez que se ha examinado el modelo, es seccionado por capas y se envía al software de la impresora.

Un aspecto importante en este paso es la generación de soportes del componente que será fabricado sobre la placa de construcción, existen para ello módulos específicos en el software que permiten elegir el soporte más apropiado para cada proyecto.

Paso 4. Una vez que se ha subido el fichero al software de la impresora 3D para su reconocimiento, por ejemplo, EOSPRINT, el software permite posicionar el componente sobre una plataforma virtual, con el fin de visualizar y asegurar la posición antes de su fabricación.

Paso 5. En esta etapa se ejecuta el fichero en la impresora 3D, al ser un proceso autónomo no se requiere de una supervisión exhaustiva, un aspecto importante que se debe tomar en cuenta es la cantidad de polvo necesario para cubrir todo el proceso, y cerciorar el desarrollo y la construcción de las primeras capas que son sinterizadas, para corroborar que el polvo está cubriendo la placa de construcción. Figura 3 y figura 4

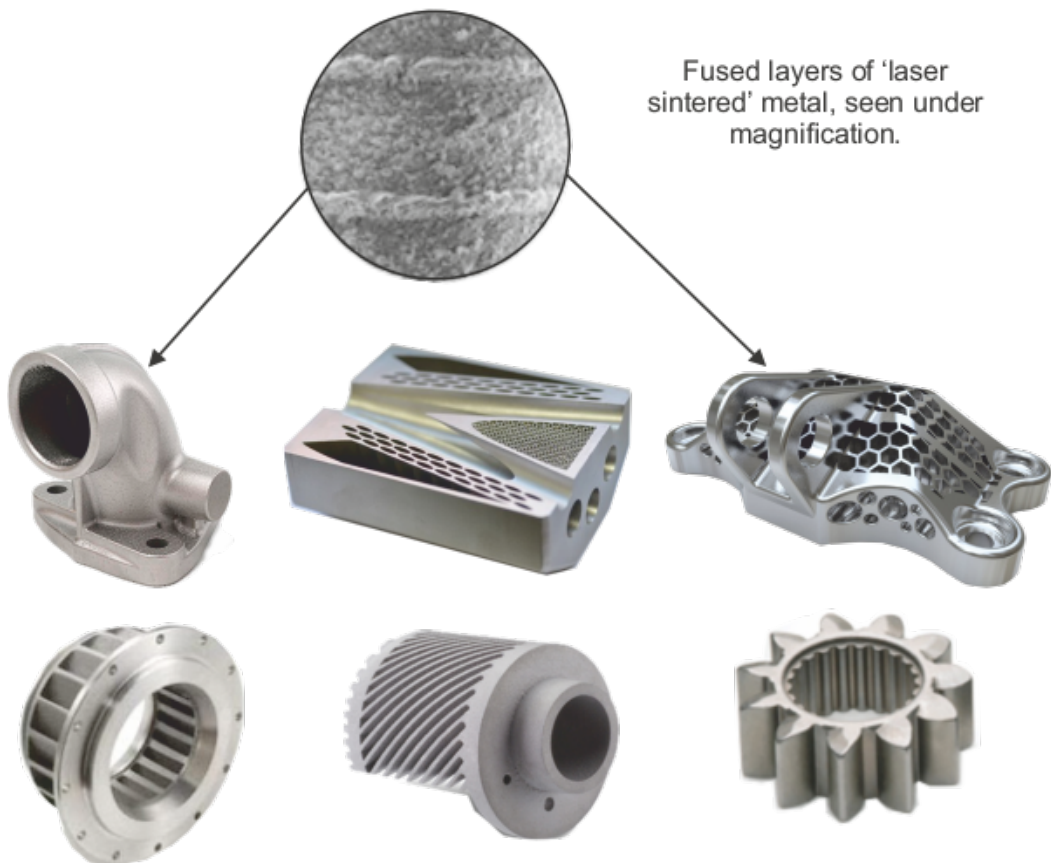


Figura 3. Muestra de piezas obtenidas por DMLS. Se pueden observar las capas generadas y las uniones entre ellas
(https://technologystudent.com/despro_3/sintering1.html, consultado 3 de mayo de 2022)

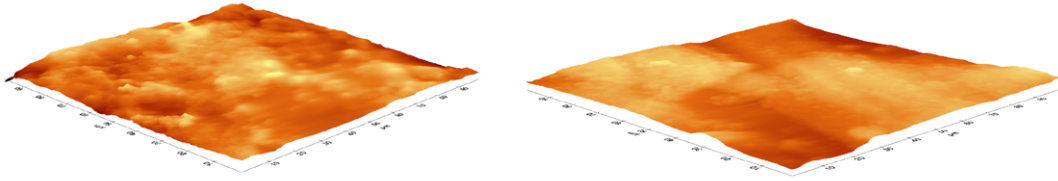


Figura 4. Imagen tridimensional de microscopía de fuerza atómica del aspecto superficial de muestras de acero inoxidable obtenidas por DMLS, donde se hacen evidentes las diferencias en rugosidad.
a) Construcción vertical, b) Construcción horizontal (Fuente: los autores).

1.8. Procesos de post-tratamiento

Una vez que finaliza la fabricación, se retira la placa de construcción de la cámara de proceso, con el fin de poder retirar el componente y eliminar los soportes que pudieran haber quedado adheridos, también es necesario eliminar el polvo metálico en aquellas partes donde existan retículas internas. El acabado superficial es uno de los aspectos importantes, ya que si se requiere algún tipo de proceso posterior, este podrá ser el granallado o bien el electropulido, que resultan una herramienta muy útil para modificar la rugosidad final de los componentes. Los tratamientos térmicos, asimismo, son de gran relevancia para aliviar los esfuerzos internos y mejorar las propiedades mecánicas después de la fabricación.

1.9. Ventajas

El sinterizado directo de metal por láser(DMLS) ofrece mucho más allá que la producción de piezas en metal. Este tipo de proceso permite abarcar la fabricación completa de un componente, sin el requerimiento de algún otro proceso de ensamble, de manera que se traduce en un proceso eficaz y económicamente aceptable al no existir desperdicio de la materia prima. A continuación, se enumeran algunas de sus ventajas [5]:

1. La obtención de componentes con formas muy complejas y que son difíciles de obtener por otros tipos de procesos, debido al consumo de tiempo y al elevado costo que puede implicar su fabricación.
2. La eliminación de posibles puntos de falla que se presentan en los procesos de soldadura, remachado, sellado por juntas, u otros tipos de unión convencional.

3. La reducción significativa de los tiempos de espera dentro de una cadena de baja producción, y el bajo desperdicio del material.
4. La fabricación de componentes con aleaciones de costo elevado es atractivo bajo este tipo de proceso, porque existe solo un mínimo de desperdicio durante el proceso.

1.10. Oportunidades

La visión que permite tener el proceso de sinterizado directo de metal por láser (DMLS) se encuentra en la innovación que gana significativamente la atención en la fabricación de piezas que eran difíciles de conseguir bajo otro tipo de proceso convencional.

Aunque ahora tiene un enfoque a la producción de menor escala, sus oportunidades de desarrollo y crecimiento radican, en mejorar los parámetros de fabricación, en el acabado superficial de las piezas y las técnicas de pos-procesado.

Por consiguiente, la tecnología de DMLS tiene grandes desafíos para poder consolidarse como una de las tecnologías de punta a un futuro no mayor de 10 años, estando presente en todos los sectores productivos de la sociedad [9], [12].

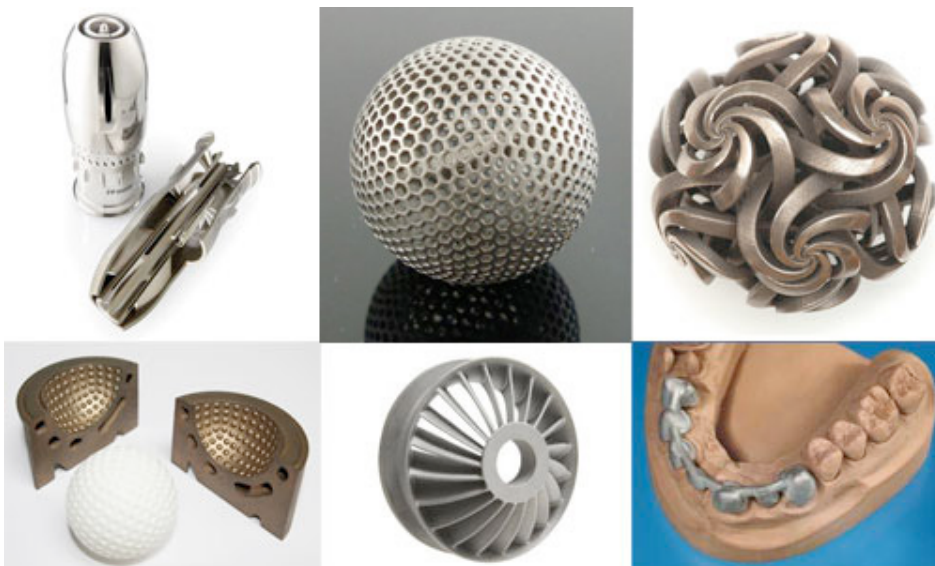


Figura 5. Ejemplos de piezas producidas por la técnica de sinterizado directo de metal por láser. (<https://www.moulds.asia/news/dmls-direct-metal-laser-sintering.htm>, Consultado: 3 de Mayo de 2022)

Agradecimiento

Los autores (GMS y ABP) externalan su gratitud a la Dirección de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su apoyo para el desarrollo de este proyecto a través de los Programas PAPIME PE100218 “Programa para la Actualización y Mejora de la Enseñanza y Aprendizaje de temas de Materiales, Manufactura e Ingeniería de Superficies”, PAPIIT IT101318 “Desarrollo de Tecnologías de Superficie para la Optimización de Componentes y Sistemas” y PAPIIT IT101221 “Desarrollo de Tecnologías Alternativas de Modificación de Superficies para la Mejora de Materiales de Potencial Industrial”.

REFERENCIAS

- [1] B. Redwood, F. Schöffler, y B. Garret, “Power Bed Fusion (Metals)” en *The 3D Printing Handbook*, Amsterdam, 3D Hubs, 2017, pp. 158-174.
- [2] C. Weller, R. Kleer, y F. T. Piller, “Economic implications of 3D printing: Market structure models in light of additive manufacturing revisited”, *Int. J. Prod. Econ.*, vol. 164, October, pp. 43-56, 2015.
- [3] L. Veiga, “What is disruptive innovation”, *Econ. Soc. y Empres.*, vol. 1, Junio, pp. 60-62, 2016.
- [4] W. E. Frazier, “Metal additive manufacturing: A review”, *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. 6, pp. 1917-1928, 2014.
- [5] A. Bandyopadhyay, y S. Bose, “Additive Manufacturing of Metals Using Power-Based Technology”, en *Additive Manufacturing*, London, CRC Press, 2015, pp. 97-138.
- [6] L. Bian, N. Shamsaei, y J. M. Usher, “Recent Advances in Laser-Based Additive Manufacturing” en *Laser-Based Additive Manufacturing of Metal Parts*, Texas, USA, CRC Press, 2018, pp. 2-16.
- [7] M. Meboldt, y C. Klahn, *Industrializing Additive Manufacturing -Proceedings of Additive Manufacturing in Products and Applications-AMPA2017*, Zürich, Springer, 2018.
- [8] T. S. Srivatsan, y T. S. Sudarshan, “Additive Manufacturing of Materials” en *Additive Manufacturing: Innovations, Advances, and Applications*. London, CRC Press, 2015, pp. 2-43.
- [9] J. Fenn, y M. Raskino, *Matering the Hype Cycle. How to choose the right innovation at the right time*, Boston, Massachusetts, 2008.

- [10] *Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies*, ASTM F2792-12a, 2012.
- [11] M. Shellabear y O. Nyrhilä, “DMLS – Development History and State of the Art”, en Conf., *LANE 2004*, Germany, 2004, pp. 1-12.
- [12] I. Gibson, D. W. Rosen, y B. Stucker, “Photopolymerization Process”, en *Additive Manufacturing Technologies*, Singapore, Springer, 2010, pp. 61-100.
- [13] T. Whorlers, y T. Gornet, “History of Additive Manufacturing”, *Wholers Report*, pp. 1-34, 2014.
- [14] *EOS Materials Metal*, [En línea]. Disponible en. www.eos.info/material-p. [Accedido: 10-abril-2022].
- [15] S. Pal, H. R. Tiyyagura, I. Drstvensek, y C. S. Kumar, “The effect of post-processing and machining process parameters on properties of stainless steel PH1 product produced by direct metal laser sintering”, *Procedia Eng.*, vol. 149, pp. 359-365, 2016.
- [16] O. Nyrhila, J. Kotila, J. Lind, y T. Syvanen, “Industrial use of direct metal laser sintering,” *Proc. SFF Symp.*, no. 4, pp. 487-494, 1998.
- [17] H. K. Rafi, T. L. Starr, y B. E. Stucker, “A comparison of the tensile, fatigue, and fracture behavior of Ti-6Al-4V and 15-5 PH stainless steel parts made by selective laser melting”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 69, pp. 1299-1309, 2013.
- [18] J. D. López-Castro, A. Marchal, L. González, y J. Botana, “Topological optimization and manufacturing by Direct Metal Laser Sintering of an aeronautical part in 15-5PH stainless steel,” *Procedia Manuf.*, vol. 13, pp. 818-824, 2017.
- [19] R. Rashid, S. H. Masood, D. Ruan, S. Palanisamy, R. A. Rahman Rashid, y M. Brandt, “Effect of scan strategy on density and metallurgical properties of 17-4PH parts printed by Selective Laser Melting (SLM),” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 249, pp. 502-511, 2017.
- [20] J. A. Cherry, H. M. Davies, S. Mehmood, N. P. Lavery, S. G. R. Brown, y J. Sienz, “Investigation into the effect of process parameters on microstructural and physical properties of 316L stainless steel parts by selective laser melting,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 76, pp. 869-879, 2015.
- [21] Y. Liu, Y. Yang, S. Mai, D. Wang, y C. Song, “Investigation in to spatter behavior during selective laser melting of AISI 316L stainless steel powder,” *Mater. Des.*, vol. 87, pp. 797-806, 2015.
- [22] M. Islam, T. Purtonen, H. Piili, A. Salminen, y O. Nyrhilä, “Temperature profile and imaging analysis of laser additive manufacturing of stainless steel,” *Phys. Procedia*, vol. 41, pp. 835-842, 2013.

- [23] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, y C. Emmelmann, “Additive manufacturing of metals,” *Acta Mater.*, vol. 117, pp. 371–392, 2016.
- [24] D. D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach, y R. Poprawe, “Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 57, no. 3, pp. 133–164, 2012.
- [25] Inovar Communications Ltd, “Metal Additive Manufacturing: Component design for successful commercial production,” *Mag. Met. Addit. Manuf. Ind.*, vol. 1, no. 1, pp. 37–43, 2015.
- [26] A. Townsend, N. Senin, L. Blunt, R. K. Leach, y J. S. Taylor, “Surface texture metrology for metal additive manufacturing: a review,” *Precis. Eng.*, vol. 46, pp. 34–47, 2016.
- [27] T. T. Roehling, S. S. Q. Wu, S. A. Khairallah, J. D. Roehling, S. S. Soezeri, M. F. Crumb, y M. J. Matthews, “Modulating laser intensity profile ellipticity for microstructural control during metal additive manufacturing,” *Acta Mater.*, vol. 128, pp. 197–206, 2017.
- [28] S. K. Everton, M. Hirsch, P. Stravroulakis, R. K. Leach, and A. T. Clare, “Review of in-situ process monitoring and in-situ metrology for metal additive manufacturing,” *Mater. Des.*, vol. 95, pp. 431–445, 2016.
- [29] T. Wohlers y O. Diegel, “Wohlers report 2017 service provider survey results,” *Wholers Associates*, pp. 1-26, 2017.
- [30] T. Stanković, J. Mueller, y K. Shea, “The effect of anisotropy on the optimization of additively manufactured lattice structures,” *Addit. Manuf.*, vol. 17, pp. 67–76, 2017.

Desarrollo de un proceso de manufactura aditiva (MA) de metal y determinación de propiedades de las piezas obtenidas, como ejemplo de un proceso de MA

J. J. Cervantes¹, A. Barba², A. Sánchez¹, E.V. Talavera¹,
J. Rodríguez¹, J. L. Espinoza¹, M.F. Zarate ⁺¹

¹ Centro de Ingeniería Avanzada (CIA). Facultad de Ingeniería. UNAM

² Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA). F. I. UNAM

E-mail: cercab2@yahoo.com.mx

1. Introducción

Si bien la impresión 3D se ha desarrollado ya a lo largo de más de 20 años, lo cierto es que la manufactura aditiva ha avanzado hasta convertirse en una tecnología que pasó de los laboratorios de investigación a las grandes industrias y desde los prototipos hasta la fabricación de partes en grandes volúmenes. Las aplicaciones de la impresión 3D o manufactura aditiva (MA) en metales son variadas, por lo que sus implicaciones destacan en la industria automotriz, la aeroespacial y la de dispositivos médicos. La fabricación aditiva proporciona una serie de ventajas en comparación con la manufactura tradicional. La fabricación directa de geometrías complejas posibilita simplificar el número de pasos de producción o eliminar la necesidad de otros tipos de herramientas, lo que permite producir de un modo económico desde la primera unidad. Además, el plazo de tiempo necesario se reduce considerablemente. Si a esto le añadimos un significativo ahorro de material, sin renunciar a una elevada precisión y calidad, la manufactura aditiva es una de las opciones de producción más rentable en múltiples campos del mercado. Las técnicas de manufactura aditiva (*AM - Additive Manufacturing*, por sus siglas en inglés) son ampliamente utilizadas hoy en día con el fin de generar productos por la deposición de ma-

teriales capa por capa, en lugar de utilizar las tradicionales técnicas de procesamiento basadas en el maquinado de la materia prima, procesos de fundición o procesos de deformación plástica de metales. La AM es una alternativa prometedora para la fabricación de componentes hechos de materiales caros como el titanio, o aleaciones de aluminio y aceros debido al alto valor de compra para usarlas en componentes aeroespaciales. Se han desarrollado varias técnicas para fabricación de estructuras metálicas en AM, tales como sinterizado selectivo láser [1], deposición directa de metal [2], fusión por haz de electrones [3], fabricación de deposición de forma [4] y fabricación aditiva de arco y alambre (MIG) [5-7], clasificadas de acuerdo con las diferentes fuentes de energía utilizadas para la deposición del metal. Asimismo, la alimentación de alambre por proceso de AM se aplica por soldadura de arco eléctrico con las ventajas de mayor tasa de deposición y de menor costo [8]. Generalmente, la tasa de deposición de metal en el proceso láser o deposición de haz de electrones es alrededor de 2-10 g / min, mientras que para la tecnología de arco eléctrico la tasa de deposición es de aproximadamente 50-130 g / min [9-11]. En el proceso MIG, la estrategia de construcción consiste en la deposición de una serie de perlas de soldadura simples, una seguida de la otra para lograr la deposición [12].

1.1. Breve historia y principales procesos en manufactura aditiva de metal

Los primeros experimentos para hacer la manufactura aditiva en metales fueron hechos por dos investigadores: el Dr. Carl Deckard y el Dr. Joe Beaman, en la Universidad de Austin Texas, en 1984. El Departamento de Ingeniería Mecánica, los directivos de la universidad, la incubadora de tecnología de Austin y la Fundación Nacional de Ciencias, respaldaron la genial idea desde el principio. Los doctores Deckard y Beaman hicieron pruebas y piezas por medio de polvos de metal, muy similar a la tecnología SLS en polvos de polímeros, pero la investigación se realizó efectuando el sinterizado láser en una cama de polvos metálicos, que fue patentada como “*Selective Laser Melting*” (SLM). Una de las primeras máquinas o prototipos, fue llamado “*Betsy*”, que es mostrada en la figura 1, contenía el primer sistema automatizado de distribución de polvo metálico.

La primera pieza 3D hecha con polvos de metal con el proceso SLS, fue reportada en 1990 por Manríquez-Frayre y Bourell. El proceso SLS está bajo licencia de EOS GMBH y a través de otras compañías ha entrado al mercado de fabricación de partes de metal. Entre las compañías están SLM solutions, Concept laser, Renishaw y 3D Systems.

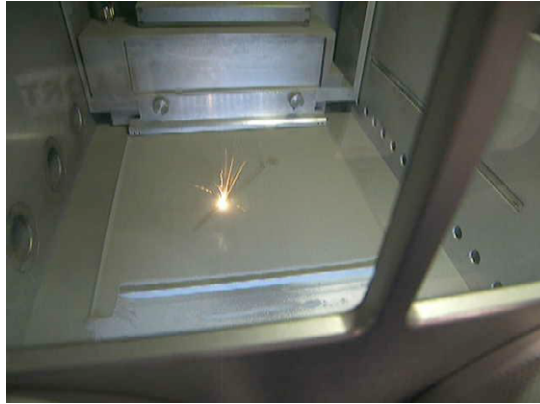


Figura 1. Primera máquina por SLS de polvo metálico, llamada “Betsy”

Existe otro método llamado Deposición Directa de Energía (DED por sus siglas en inglés) donde el material puede ser metal en polvo o alambre que es depositado directamente en un punto donde converge la fuente de energía y entonces es fundido, creándose una soldadura. En 1995, en el Laboratorio Nacional de Sandia con sede en Estados Unidos, desarrollaron un DED utilizando un láser como fuente de calor. Posteriormente, un grupo de investigadores del Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT, por sus siglas en inglés), desarrollaron y patentaron un proceso llamado impresión tridimensional usando inyección de tinta para depositar aglutinante, proceso conocido como inyección de aglutinante. Este método puede usarse para crear piezas de metal. Otra tecnología de impresión tridimensional de metal es por laminado donde la pieza es formada por medio del corte y soldado de láminas.

A continuación, se presentan las principales técnicas para impresión de metal que han sido desarrolladas y usadas satisfactoriamente para generar diversos tipos de productos metálicos.

Fusión selectiva láser (SLM)

Esta tecnología cuenta con un sistema de lentes y un espejo móvil para ubicar la posición del rayo láser (ver figura 2). Una primera capa de polvo metálico es colocada en cama o base, enseguida esta primera capa es afectada por un rayo láser que fusiona las partículas de polvo, una segunda capa de polvo es colocada sobre la anterior capa ya fusionada y el rayo láser repite el proceso. Este trabajo se repite capa por capa hasta formar la pieza deseada. Para mover el polvo, el equipo cuenta con subsistema de alimentación y cuchillas de distribución que dragan y recortan

el polvo a través de la superficie de construcción y para sustentar la placa de inicio usa tornillos o sujetadores (*clamps*) bajo el sustrato. La figura 3 presenta una pieza fabricada con tecnología SLM.

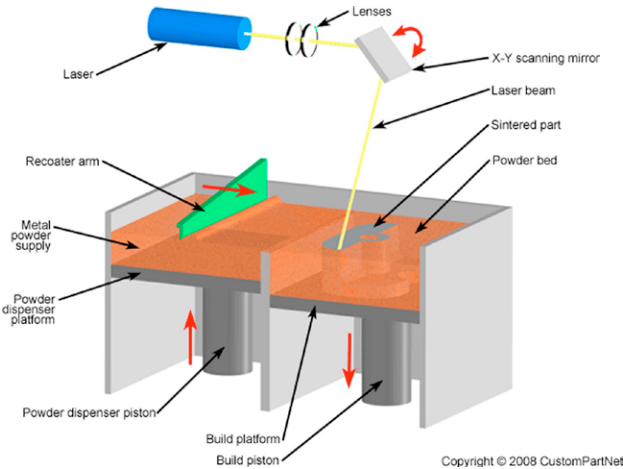


Figura 2. Esquema de una máquina SLM

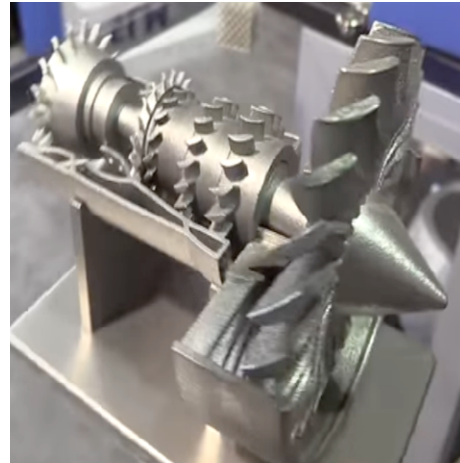


Figura 3. Turbina a escala impresa en SLM

Fusión por haz de electrones (EBM)

El funcionamiento de la fusión por haz de electrones (EBM por sus siglas en inglés) es muy parecido al de la fusión selectiva por láser, de hecho, la materia prima es en forma de polvo que se coloca en un tanque al interior de la máquina. Este polvo es posteriormente depositado en forma de finas capas que se precalientan y se hacen fundir en los lugares donde se desea construir la pieza. La fabricación se hace entonces, capa por capa, repitiendo el proceso tantas veces como sea necesario para obtener la pieza completa. Una vez terminada la fabricación, el operador retira la pieza de la máquina y luego expulsa el polvo no fundido con la ayuda de una sopladora o un cepillo. Luego se deben retirar los soportes de fabricación si los hay, despegar la pieza del plato de fabricación y finalmente pasar a los procesos de terminación (maquinado de superficies en contacto con otras piezas, pulido, etc.). En algunos casos, es necesario calentar la pieza en un horno durante algunas horas para liberar, mediante un recocido apropiado, los esfuerzos inducidos por el proceso. *Electron Beam Melting* se aplica para la creación de prototipos de geometría compleja o para la fabricación de moldes de inyección de uso final. Esta tecnología se patentó por ARCAM AB, que es el único proveedor de dispositivos de EBM. Como se muestra en la figura 4, el proceso de EBM incluye un filamento de tungsteno que

emite electrones (cañón de electrones) acelerados a la mitad de la velocidad de la luz a través del ánodo, la creación de un haz de alta energía de hasta 3000 W y más de 2500 °C, el filamento de tungsteno se calienta al vacío, y libera electrones. Estas partículas son aceleradas y dirigidas por electroimanes con el fin de ser proyectadas a alta velocidad sobre la superficie del polvo. Este tiene por efecto el calentamiento y la fusión de las partículas de polvo (ver figura 5). [Petrovic y col., 2011].

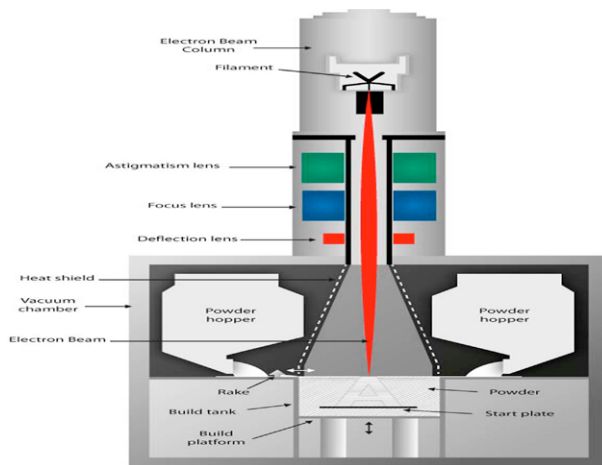


Figura 4. Esquema de la tecnología EBM



Figura 5. Impresión por EBM

La mayor ventaja de este proceso es la cámara de vacío que facilita un entorno de fabricación óptima para materiales de uso para los implantes médicos, tales como implantes ortopédicos (ARCAM, 2012; Sedaca, 2011). Otras ventajas que ofrece la tecnología son la eficiencia energética de los 7 kW de potencia media y la calidad de los componentes realizados que es comparable al de titanio forjado y mejor que el titanio fundido.

Deposición directa de metal (*Direct Metal Deposition DMD*)

La deposición de metal directa (DMD) es una de las tecnologías de MA más avanzada que ganan más y más popularidad en la industria de fabricación debido a su capacidad de producir componentes de metal totalmente densos con geometrías complejas. En comparación con otros procesos ofrece un corto tiempo de producción con una excelente precisión dimensional [Dutta, 2011]. La tecnología y el proceso se desarrollaron y comercializaron de manera conjunta entre el Grupo de POM y la Universidad de Michigan. DMD es facilitado por un control robótico (brazo) equipado con un potente láser de CO₂ que se encarga de la coordinación del proceso aditivo

mediante la producción de un baño de fusión a partir de una pequeña cantidad de polvo de metal inyectándolo a través de la boquilla con el fin de construir capas sucesivas delgadas (ver figura 6).

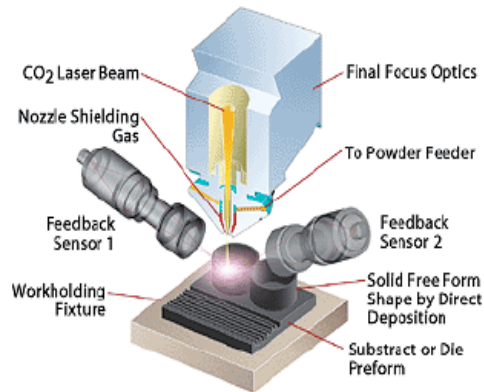


Figura 6. Proceso DMD

Este proceso se distingue de otros ya que puede ser aplicado a través de toda la gama de MA y, además, es capaz de reparar y reconstruir los componentes desgastados o dañados o aplicar recubrimientos resistentes al desgaste y la corrosión. Un modelo de máquina en particular (DMD IC106) fabricado por el Grupo POM (figura 7), opera con una cámara de gas inerte en combinación con un alimentador dual de polvo con el fin de facilitar el procesamiento de metales y aleaciones o nuevos materiales. Hoy en día, la DMD se aplica para reparar moldes gastados o que se habían dado por perdidos debido al desgaste tan intenso, a la reparación y reconstrucción de piezas de alto valor o a la reparación de piezas de largo plazo de entrega en la industria aeroespacial y de defensa, para producir rápidamente prototipos de metal altamente funcionales y, por último, para recuperar componentes de elevada dureza superficial.

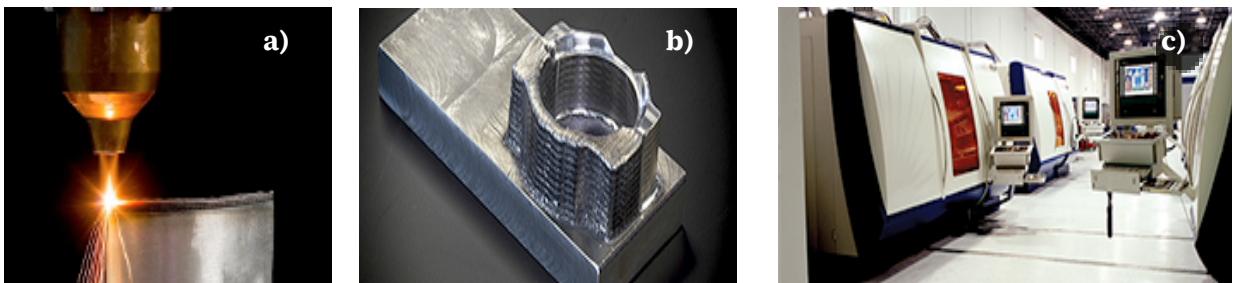


Figura 7 a) Proceso DMD, b) Pieza, c) Equipos DMD

Inyección de adhesivos

El proceso consiste en la deposición de capas de polvo metálico el cual es unido por medio de un adhesivo. El polvo restante sirve de soporte. Posteriormente, la pieza es sinterizada en un horno donde las partículas de metal se unen (figura 8). La porosidad es uno de los problemas de este método, ya que se presentan dificultades similares a las que se presentan en la metalurgia de polvos.

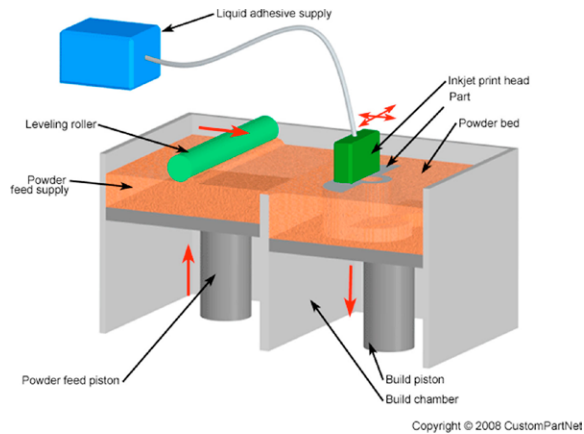


Figura 8. Diagrama de impresión por inyección de adhesivos

Una vez concluida la configuración de la pieza es tratada térmicamente aproximadamente a 1100°C de 24 a 36 horas para quemar el adhesivo y sinterizar al metal parcialmente. Posteriormente, se hace una infiltración de metal por capilaridad para rellenar los poros. La infiltración de bronce en una pieza de acero puede alcanzar el 95%, generando piezas con un alto valor de solidez, quedando una porosidad de 5%.

La infiltración no es un método solo para el proceso de inyección de adhesivo, es un método común para la producción comercial. La consolidación es un proceso alternativo para la infiltración y para producir partes aleadas sólidas. En la figura 9 se puede apreciar un cabezal de la máquina *ExOne's 3DP*, tecnología de inyección de adhesivos; y en figura 10 se muestran piezas producidas con esta máquina.



Figura 9. Cabezal de impresión, máquina ExOne's 3DP **Figura 10.** Pieza por inyección de adhesivos

Manufactura de objetos laminados (LOM)

Esta tecnología usa el corte y apilamiento de hojas metálicas cortadas con precisión en 2D, para ser unidas y dar volumen y formar a un objeto 3D. Después de apiladas, las hojas son pegadas con adhesivo o pegadas con bronce por difusión, o unidas con láser o por soldadura de puntos o consolidación ultrasónica. Posteriormente, son recortadas en forma de la pieza deseada por una máquina fresadora o un láser CO₂ (figura 11). En la figura 12 se aprecia una pieza elaborada con tecnología LOM.

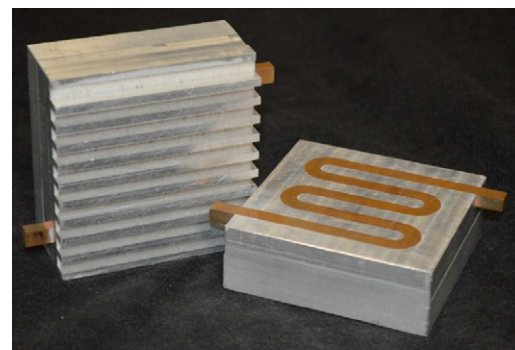
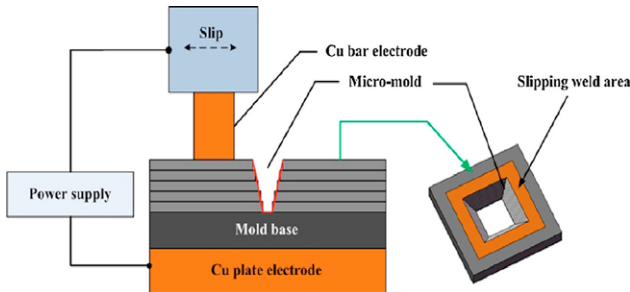


Figura 11. Impresión 3D proceso LOM

Figura 12. Pieza obtenida con proceso LOM

2. Propuesta de MA mediante la implementación de procesos MIG-Router CNC

Un ejemplo de estos procesos de MA para materiales metálicos es el desarrollo de este proyecto, que consiste en automatizar la deposición de metal proveniente de un proceso MIG, y el correspondiente control de la ubicación de las posiciones mediante un equipo Router CNC. Para realizar el procedimiento se establece el arco eléctrico entre el electrodo consumible protegido y la pieza por generar. La protección del proceso recae sobre un gas, que puede ser inerte, dando lugar al procedimiento de deposición MIG (*Metal Inert Gas*). El empleo del procedimiento MIG es adecuado, debido a su alta productividad y facilidad de automatización, como es el caso de la AM. La flexibilidad es otro aspecto importante que hace que este procedimiento sea empleado, dado que permite realizar la deposición de aceros de baja aleación, acero inoxidable, aluminio y cobre [5, 14]. La protección por gas garantiza un depósito continuo y uniforme, además libre de impurezas y escorias. En adición, el proceso MIG es un método limpio y compatible con todas las medidas de protección para el medio ambiente. Debido a dichas características es que se ha adaptado el proceso MIG a un equipo Router CNC para dar origen a un proceso de AM y realizar la deposición controlada de metal, con el fin de generar probetas y piezas de tipo mecánico. Las necesidades y restricciones para el diseño y manufactura del Router son presentadas en la tabla 1.

Asimismo, para la realización de la máquina de AM para metales no solo es necesario el Router CNC. Se requiere la integración de un equipo de soldadura MIG MM 252, de la marca INFRA, esto debido a que cumple con las características necesarias para el proceso y para la automatización mediante la AM. Las características del equipo de soldadura son las siguientes:

- Salida continua, 100% ciclo de trabajo: 150 [A] a 26 [V], corriente directa.
- Selector de voltaje: 10 niveles en dos rangos.
- Rango de corriente: 30 a 260 [A], corriente directa.
- Voltaje máximo: 42 [V], corriente directa.
- Para trabajo industrial de 1 Fase.
- Peso: 108 [kg].
- Componentes:
- Cable calibre #4 AWG, con zapata y pinza de tierra.
- Manguera para gas de 6 [mm] de diámetro.
- Antorcha MIG PF 250 y guía de teflón

Tabla 1. Necesidades y restricciones para el diseño y fabricación del Router CNC

Necesidades	Restricciones
<p>Diseñar un equipo que permita controlar el movimiento en los ejes X, Y, Z, en un espacio tridimensional adecuado para realizar el depósito de material metálico.</p>	<p>En el eje Z se ajustó un husillo que proporciona una altura máxima de 5 cm.</p>
<p>Se requiere que el área de trabajo permita la conducción eléctrica en la zona de trabajo, considerando un bajo costo.</p>	<p>Diseñar el equipo con elementos comerciales existentes en el país y de bajo costo (Elementos económicos).</p>
<p>Diseñar considerando facilidad de visualizar, operar y manipular la máquina en condiciones apropiadas al proceso y al usuario.</p>	<p>Equipo de dimensiones apropiadas (máquina no robusta, ni pequeña), y de bajo costo.</p>
<p>Trabajar con husillos que permitan realizar movimientos con una precisión de centésima de milímetro.</p>	<p>Emplear husillos de bajo costo. Usar husillos con más precisión aumentaría el costo de producción.</p>
<p>Dado que el proceso de manufactura trabaja a altas temperaturas, los cables con que se transporta la señal a los motores deben estar protegidos.</p>	<p>Seleccionar un elemento flexible que permita la facilidad de movilidad y que cumpla la necesidad.</p>
<p>Usar en el diseño, motores de lazo abierto debido a que no se necesita retroalimentación.</p>	<p>Emplear elementos de actuación de bajo costo. Utilizar motores más sofisticados aumentaría los costos de producción.</p>
<p>Se requiere una estructura que soporte el peso total de la máquina y de los elementos que se deben instalar en la misma. Soportar un elemento con un peso de 7 kg más el peso del husillo en el eje de la dirección Z.</p>	<p>Diseñar la estructura con los materiales adecuados que soporten el peso completo de la máquina. Diseñar un elemento que pueda soportar y trasladar dicho peso fácilmente.</p>

Además, debe contar con botón de encendido y apagado, perilla de ajuste de velocidad de salida del alambre, perilla de ajuste de voltaje, conexión de antorcha, los cuales se han controlado mediante un circuito electrónico, diseñado para este propósito.

Finalmente, la integración del equipo desarrollado para la AM de metales se presenta en la figura 13, en la que se muestran los diferentes componentes que han sido reunidos para realizar la deposición de metal mediante AM. De forma similar, la figura 14 presenta de forma sintetizada las etapas del proceso necesarias para la producción de piezas mediante manufactura aditiva con el equipo MIG- Router CNC.

1. Computadora con software Mach 1 para recibir los programas de impresión en código de control numérico.
2. Router CNC, adquirido y fabricado mediante las especificaciones y necesidades del proceso.
3. Equipo de soldadura MIG, con automatización de arranque y apagado mediante circuito electrónico controlado desde la computadora y desde el código de programación.
4. Adaptación de la antorcha en los husillos de movimiento de los ejes X, Y, Z, del Router CNC.
5. Control del Router, mediante comunicación con la computadora para controlar las variables del proceso de deposición por capas.
6. Cables de alimentación de corriente, gas y alambre electrodo al proceso.



Figura 13. Componentes del equipo para AM

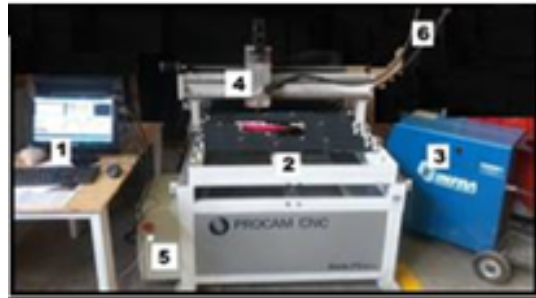


Figura 14. Etapas del proceso de producción de piezas con MIG-Router CNC

Asimismo, con la finalidad de comparar algunas de las características de los procesos existentes y el proceso desarrollado, se presenta en la tabla 2 el comparativo de los procesos EBM, SLM y MIG-Router CNC.

Tabla 2. Comparativo EBM, SLM y MIG – Router CNC

Característica	Fusión por haz de electrones (EBM)	Fusión selectiva láser (SLM)	Mig-Router CNC
Fuente de energía térmica	haz de electrones	láser	arco eléctrico
Atmósfera	vacío	gas inerte	gas inerte
Escaneo	bobinas de deflexión	galvanómetros	movimiento x-y-z router cnc
Absorción de energía	conductividad limitada	absorsividad limitada	energía térmica
Velocidad de escaneo	muy rápido, impulsado magnéticamente	limitado por la inercia de los galvanómetros	limitado por el avance y parámetros de deposición
Costo energético	alto	alto	bajo
Acabado superficial	moderado a bajo	excelente a moderado	moderado a bajo
Materiales	metales conductores	metales y cerámicos	acero, acero inoxidable, aluminio
Tamaño de polvos y alambre	polvos 45-100 (μm)	polvos 10-45 (μm)	diámetro alambre 0,89 mm (0,035")

3. Desarrollo experimental del proceso

Como primera etapa del desarrollo experimental del estudio fueron realizados cordones de soldadura manteniendo constantes los parámetros y realizando la variación de uno de ellos. Los parámetros de importancia en el proceso y que fueron variando, uno a la vez, son los siguientes:

1. V_a = Vel. de alimentación del alambre electrodo
2. V = Voltaje
3. F = Avance (movimiento de la antorcha porta electrodo)
4. H = Altura de la boquilla
5. G = Flujo de gas

En la tabla 3 se muestran los rangos de variación bajo los cuales se corrieron las pruebas del depósito de la soldadura.

Tabla 3. Rango de variación de parámetros en el proceso de AM

Va (m/min)	H (mm)	V (volts) – A (amp)	F (m/min)	G (ft ³ /hr)
12.5	4.0	17.5 – 40.0	400 = 0.55	10.0
15.0	6.0	26.5 – 60.0	600 = 0.82	20.0
17.5	8.0	35.0 – 80.0	800 = 1.10	30.0
20.0	15.0	42.0 – 100.0	1000 = 1.25	40.0
22.5	20.0			

Mediante la corrida de varias pruebas, con variación de parámetros, se determinó que los parámetros más adecuados para ejecutar el proceso de AM por deposición de metal, son los siguientes: amperaje (80 amperes), voltaje (35 volts), controlando el avance de la antorcha (1.1m/min), la velocidad de alimentación del alambre (15 m/min), el flujo de gas (15 pies³/hora) y la altura de la antorcha (8 mm), ya que dichos parámetros han resultado ser los que permiten obtener depósitos de soldadura más estables dimensionalmente y con las características requeridas en los depósitos de metal. Algunos resultados obtenidos de dichas pruebas son mostrados en la figura 15.



Figura 15. Pruebas preliminares para determinar parámetros en el proceso de manufactura aditiva

Con el fin de realizar una caracterización de mayor precisión de los depósitos de metal por AM, se ha hecho uso del sistema *FaroArm* que es un brazo de medición y

ha sido diseñado específicamente para dar respuesta a las diferentes necesidades de medición y su objetivo es realizar mediciones 3D extremadamente precisas y fiables de piezas tanto grandes como pequeñas durante los procesos de producción y de control de calidad. La figura 16 muestra el sistema **FaroArm** y el proceso de escaneo láser de muestras de depósitos de metal, los cuales fueron posteriormente procesados con el software **GOM Inspect** que es un software para analizar datos de medición 3D o escáneres láser, máquinas de medición por coordenadas (CMM) y otros sistemas de medición. El software GOM se utiliza en el desarrollo de productos, control de calidad y producción. En la figura 17 se presentan las imágenes del procesamiento en el software **GOM Inspect**.

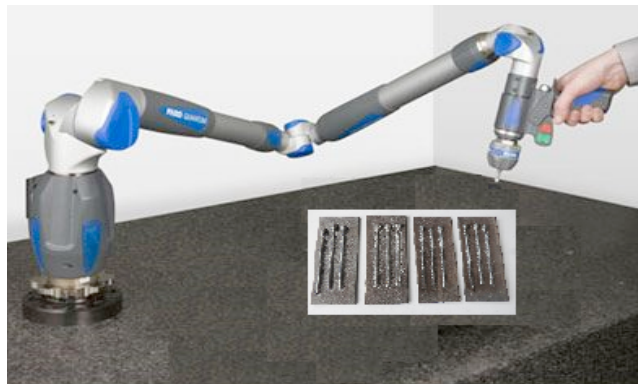


Figura 16. Sistema FaroArm y el proceso de escaneo láser, muestras de depósitos de metal ER70S-6

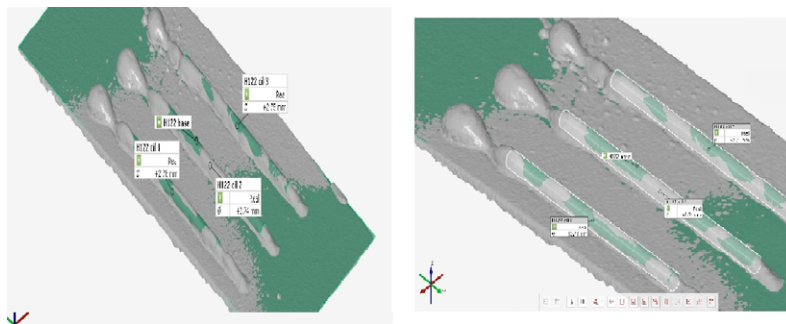


Figura 17. Imagen del procesamiento en software GOM Inspect

El software GOM ha permitido determinar con precisión las dimensiones de los depósitos de metal, aplicados con la variación de parámetros del proceso, lo cual, a su vez ha permitido retroalimentar y diseñar las trayectorias adecuadas en dimen-

siones y traslapes de deposición para la generación de piezas por AM de metal en el equipo MIG-Router CNC. Los resultados de la evaluación de algunas de las dimensiones de los depósitos realizados bajo las diferentes pruebas con la variación de parámetros son mostrados en la tabla 4.

Asimismo, la evaluación de las dimensiones de los depósitos ha permitido establecer las trayectorias de deposición de metal mediante el software CATIA, como se presenta en la figura 18.

Tabla 4. Representativa de las dimensiones obtenidas con láser y software GOM Inspect

Diámetro de los depósitos para la prueba de altura de la boquilla								
Cordón	4 mm	6 mm	10 mm	12 mm	14 mm	16 mm	18 mm	20 mm
1	2.77	2.77	2.38	2.55	2.65	2.67	2.80	2.70
2	2.92	3.14	2.78	2.71	2.81	3.29	3.20	3.19
3	3.15	3.07	3.07	2.89	3.14	3.16	2.94	3.29
4	2.61	2.75	2.71	2.78	2.51	3.44	3.06	3.23
5	3.02	2.81	2.62	2.74	2.89	2.75	2.72	3.07
6	3.03	3.15	2.08	2.75	3.04	3.19	2.96	3.14
Media	2.9166	2.9483	2.6066	2.7366	2.840	3.0833	2.946	3.103

Una vez realizada la caracterización de las dimensiones de los cordones de depósito de soldadura, como función de los parámetros del proceso, se procedió a la realización de probetas para ensayo de tracción y de impacto. Las muestras de prueba se realizaron depositando capas sucesivas de material en un sustrato de acero de bajo carbono. El material de deposición utilizado fue un filamento estándar para soldar aceros estructurales: designación ER70S-6 según la designación AWS. Las muestras de prueba se realizaron superponiendo 6 capas. Se impuso una pausa de 60 segundos entre cada 2 capas de depósito, para permitir un enfriamiento parcial del material depositado. Durante la realización de las muestras se mantuvo una distancia de 8 mm entre la antorcha y la superficie de trabajo. El procedimiento de deposición fue realizado mediante el uso del software CATIA, el cual permite la generación de trayectorias de impresión y de códigos G para la programación de las trayectorias

de impresión en el equipo de AM. La figura 18 a) muestra la trayectoria establecida para la impresión y la figura 18 b) muestra las probetas obtenidas de la impresión 3D de metal y las probetas finales después de un postproceso de acabado dimensional.

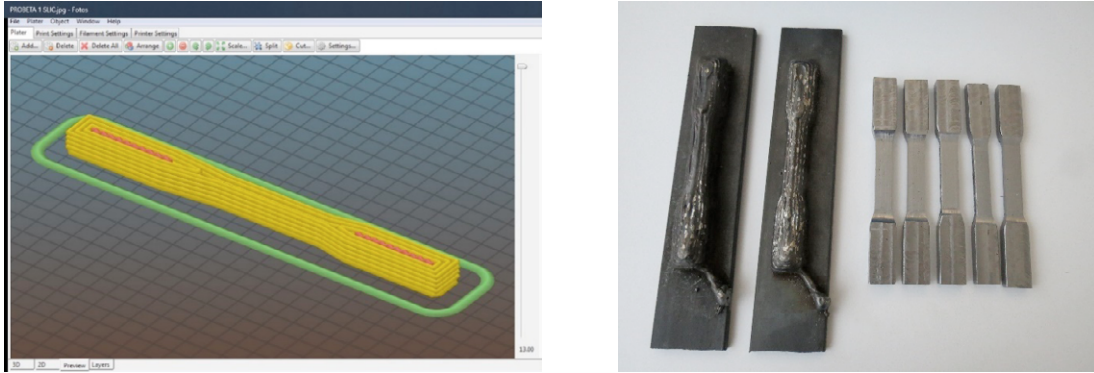


Figura 18. a) Trayectorias de impresión; b) Probetas impresas en metal ER70S-6 y el maquinado correspondiente

Prueba de tracción

Las probetas generadas por AM con la forma de probetas de tracción (figura 18 b)), así como las de impacto, fueron terminadas mediante proceso de fresado a las dimensiones establecidas por la norma ASTM E 8M – 04 (*Tension Testing of Metallic Materials*). Esta prueba se realizó a temperatura ambiente y las gráficas y resultado de la prueba se presentan en la figura 19 y en la tabla 5.

Tabla 5. Resultado de la prueba de tracción

Probeta	Strain at peak [ϵ_p] (%)	Stress at peak [σ_p] (MPa)	Strain at break (%)	Strain at 0.2% yield [ϵ_y] (%)	Stress at 0.2% yield [σ_y] (MPa)	Young's Modulus [E] (MPa)
5	23.98	486.7	34.18	4.962	347.3	9021
4	31.40	493.2	44.55	6.181	358.1	7251
3	30.58	484.9	37.68	6.164	355.5	7424
2	19.58	402.7	25.52	5.783	308.4	6424
1	25.16	428.7	37.63	4.086	258.0	8117

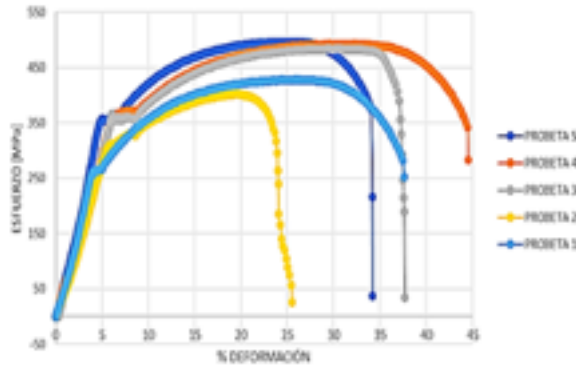


Figura 19. Gráficas y resultado de la prueba de tracción

Prueba de resistencia al impacto

La prueba de impacto se ha efectuado bajo la norma ASTM E 23 - 02^a (*Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials*) con muescas en barra de materiales metálicos, la prueba fue realizada bajo las características tipo Charpy V-notch, y fue realizada con el fin de evaluar la tenacidad de la unión en las diferentes capas de depósito, se efectuó a temperatura ambiente (20°C). Los especímenes provienen de la deposición de metal por AM y fueron maquinados a las dimensiones establecidas por la norma. Los resultados de la prueba son presentados en la tabla 6 y la figura 20 corresponde a algunas de las muestras probadas.



Figura 20. Muestras de prueba de impacto

Tabla 6. Resultado de la prueba de impacto

Probeta	Perpendicular al plano de depósito (J)	Paralelo al plano de depósito (J)
1	260	218
2	276	198
3	220	214

Prueba de microdureza

Una más de las pruebas realizadas a las probetas fue la toma de microdureza Vickers, para lo cual se procedió a realizar la prueba en la sección correspondiente a cada una de las capas depositadas, iniciando en la capa inferior, hasta llegar a capa superior de la probeta, tomando cuatro microdurezas en la parte lateral y cuatro microdurezas en la capa superior que corresponde a la parte superficial de la probeta, como se muestra en la figura 21. La microdureza fue evaluada con un durómetro Vickers LEITZ, con una carga de 300 g aplicada durante el tiempo establecido para la prueba en forma automática por el equipo (20 s). La lectura de la huella de indentación se evaluó con el propio sistema del microdurómetro, para finalmente obtener el valor de dureza Vickers de tabla con el equivalente a las dimensiones de la huella. Los resultados obtenidos de las pruebas son presentados en forma gráfica en la figura 22 a), para las durezas de las capas inferior a superior y la figura 22 b), para la capa superficial.

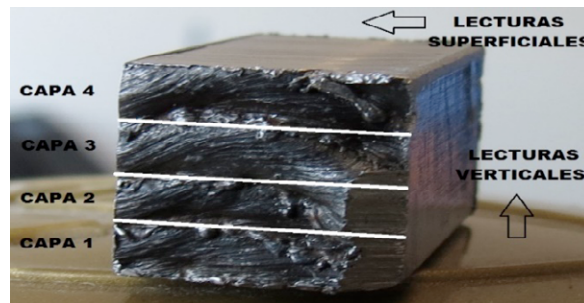


Figura 21. Planos en los que fue evaluada la dureza de las piezas obtenidas por AM

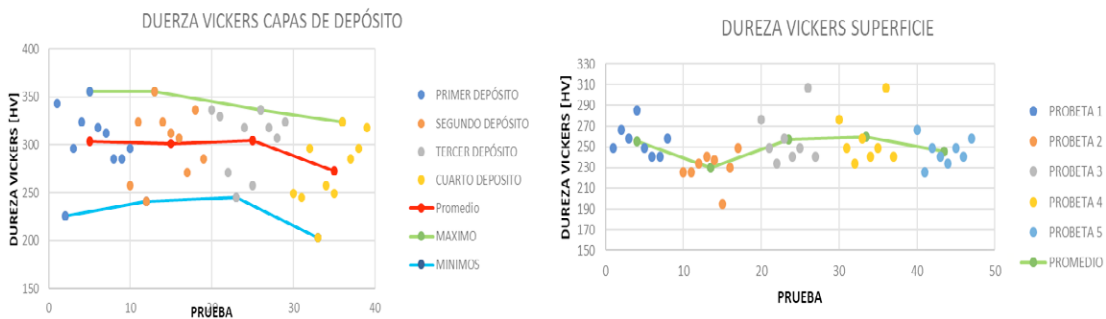


Figura 22. Dureza Vickers a) Capas de depósito; b) Superficie

4. Resultados

A continuación, se presentan algunas de las microestructuras de las diferentes muestras. En todas las muestras se pueden observar tres zonas diferentes: la zona inferior, la zona media, la zona superior. Las zonas inferiores se caracterizan por estar en contacto con el sustrato frío antes de la deposición, la zona media se caracteriza por el menor choque térmico, ya que el sustrato de esa zona es un depósito de metal previo caliente, finalmente la zona superior en todos los casos presenta un sustrato caliente en su base y contacto con el aire a temperatura ambiente en la superficie. En la figura 23 se presentan las microestructuras de las tres zonas indicadas previamente y se puede observar la diferencia entre ellas. En la zona inferior figura 23 a), (capa 1, inferior), se observa la formación de una estructura del tipo ferrita con granos columnares (área de color tenue alargadas) que ingresan en los pequeños granos de perlita (área ligeramente más oscura), este tipo de ferrita columnar aparece como resultado de la formación de austenita durante la primera etapa del enfriamiento del depósito. Como ya se mencionó, esta es el área que manifiesta un mayor valor de condiciones de enfriamiento, debido al contacto con el sustrato y, por lo tanto, la microestructura es completamente diferente y es de tipo columnar o dendrítica. De hecho, dado que el carbono en la ferrita está contenido en cantidades pequeñas, migra a las capas superiores, las cuales presentan mayor cantidad de carbono.

En la figura 23 b), (capas 2,3, intermedias), se caracterizan por granos equiaxiales de ferrita pura y pequeñas laminillas de perlita. Es posible observar a partir de las micrografías que el tamaño del grano de la zona media es mayor que el de la zona superior y esto se debe a la mayor presencia de una mayor temperatura, lo cual provoca el crecimiento de grano. La zona media experimenta una velocidad de enfriamiento lenta con respecto a las áreas superior e inferior, lo que justifica la presencia de perlita.

En la figura 23 c), (capa 4, superior), es posible observar granos equiaxiales y algunas zonas de tipo dendrítico, dado el enfriamiento rápido debido al contacto con el aire del medio ambiente frío. Asimismo, se puede comentar que esta microestructura se caracteriza por contar con granos de ferrita y de perlita. El material depositado es un acero de bajo carbono suave y esto justifica el hecho de que la ferrita coexiste en forma equiaxial con la perlita.



Figura 23. Microestructuras 100x a) Zona inferior; b) Zona media; c) Zona superior

Otro de los aspectos importantes que se han determinado en el proceso de AM mediante deposición de alambre, es el relativo a la presencia de inclusiones y porosidad, ya que, al ser un proceso de deposición sucesiva de cordones y de capas, como ocurre en la mayoría de los procesos de deposición de metal, se presenta una proporción de dichos defectos. Para este caso, la figura 24 a), presenta el corte transversal, en el que se aprecia la presencia de inclusiones y poros, los cuales, al observar la dirección longitudinal de la impresión, figura 24 b), presentan continuidad con características de fusión y deposición incompleta de metal, generando grietas y porosidades que se prolongan en algunos casos por 5 o 10 mm. Afortunadamente, la presencia de dichas grietas y porosidades es inferior al 5% en volumen, lo cual no afecta el desempeño mecánico de las piezas durante las pruebas mecánicas, ya que la resistencia a la tracción obtenida durante la prueba de tracción es ligeramente superior a la reportada en la ficha técnica para el electrodo ER 70S-6 empleado en este proceso. (Resistencia a la tracción, electrodo “UTS=480 Mpa”; promedio pruebas 3,4 y 5 “UTS=488 Mpa”). Las pruebas 1 y 2 presentaron menor resistencia que la del electrodo ER 70S-6, ya que los depósitos de las capas presentaron mayor cantidad de defectos (poros, grietas y baja fusión entre capas), lo cual se observó al concluir la prueba de tracción. Ver resultados en la tabla 5.

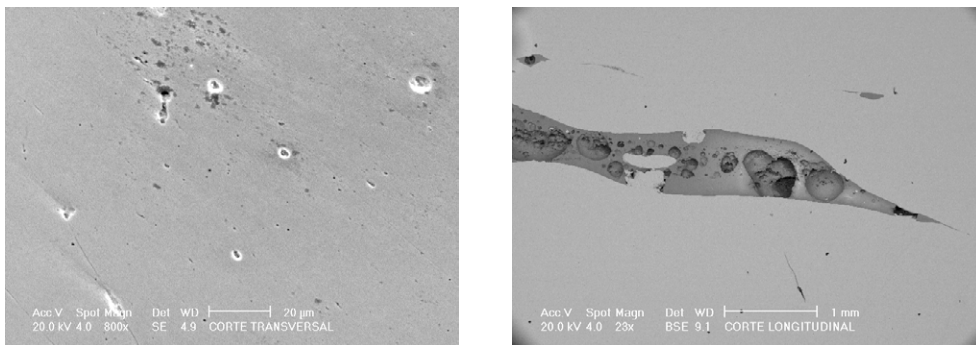


Figura 24 a) Corte transversal; (b) Corte longitudinal

Asímismo, las pruebas de impacto (figura 20), presentan una fractura de tipo dúctil de copa y cono. Sin embargo, los resultados de la prueba (tabla 6), son ligeramente bajos al compararlos con los resultados presentados en la literatura (Energía absorbida reportada en la literatura electrodo ER 70S-6 a 18°C “290 Joules”), sobre todo cuando la prueba de impacto se realiza en dirección paralela a los planos de depósito de las capas, siendo más cercana a la observada en la literatura cuando la prueba se realiza en la dirección perpendicular a los planos de deposición. La disminución en la energía de impacto respecto a la literatura puede ser debida a la presencia de poros y grietas entre las capas de material depositado, como se ha indicado anteriormente.

Por otro lado, en la figura 22 a) se muestra el gráfico en el que se presentan los valores de microdureza Vickers. Los resultados muestran los valores de microdureza desde la zona inferior a la zona superior y, como se puede observar, por la dispersión de puntos, no hay una tendencia específica, pero al tomar los valores máximos, promedio y mínimo, se puede observar que hay una tendencia de reducción de la microdureza, siendo mayor en la capa inferior y menor en la capa superior, lo cual corresponde con las microestructuras presentes en las diferentes capas y al efecto de recalentamiento inducido por la sobre posición y calentamiento de capas. Así mismo, la figura 22 b) muestra el valor promedio de microdureza de la superficie de las probetas obtenidas, con lo cual se corrobora que la microdureza superficial es inferior y que la curva de enfriamiento es el factor que más influye en la microestructura final y esto, a su vez, en la microdureza.

5. Conclusiones

El estudio de muestras producidas por la tecnología AM de metal ha permitido establecer las siguientes conclusiones:

- El análisis de la microestructura permitió identificar la formación de tres tipos diferentes de microconstituyentes en las diferentes zonas de depósito de material, siendo una constante encontrar ferrita con diferentes características y perlita en todas las zonas de deposición, lo cual concuerda con la composición y la curva de enfriamiento del tipo de metal empleado en la deposición.

- En todas las muestras se han observado tres zonas diferentes: la zona inferior caracterizada por una estructura ferrítica con delgadas franjas de perlita, las zonas medias caracterizadas por una estructura laminar típicamente bainítica y la zona superior caracterizada por granos equiaxiales de ferrita y perlita. La diferencia en las tres microestructuras encontradas se debe a la diferente historia térmica experimentada por los diferentes depósitos de metal en las capas.
- La presencia de inclusiones grietas y poros en las muestras examinadas fue una constante en las piezas estudiadas, que provocó la correspondiente reducción de la resistencia mecánica, como se demuestra en las pruebas de tensión e impacto.
- En un examen visual a las fracturas de las probetas de tracción e impacto, se puede decir que se presentaron fracturas dúctiles con deslizamiento de planos en el centro de la fractura acordes a los esfuerzos aplicados, salvo para las probetas que presentaron mayor presencia de poros y grietas internas, que se fracturaron con menor resistencia según lo esperado para el electrodo ER 70S-6.
- La microdureza Vickers confirma con sus valores las diferentes microestructuras encontradas en las muestras. Además, de acuerdo con los resultados de la presente actividad de investigación, podría sugerirse una estrategia para obtener una estructura de ferrita, perlita o bainita, según las necesidades requeridas por el producto final.
- Finalmente, el grupo de trabajo considera viable el proceso de manufactura aditiva de metal mediante el esquema Router- MIG CNC, pero será necesario continuar con el desarrollo del mismo y verificar todo el potencial para desarrollar nuevos productos bajo dicha metodología.

Agradecimientos

El autor JSC agradece a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM (DGAPA), por el financiamiento a través del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, al proyecto PAPIIT IT101617, denominado “Desarrollo de un Proceso de Manufactura Aditiva 3D para Aplicación en Metales”.

Asimismo, el coautor (ABP) agradece a la DGAPA UNAM por su apoyo, a través de los Programas PAPIME PE100218 “Programa para la Actualización y Mejora de la Enseñanza y Aprendizaje de temas de Materiales, Manufactura e Ingeniería de Superficies”, PAPIIT IT101318 “Desarrollo de Tecnologías de Superficie para la Optimización de Componentes y Sistemas” y PAPIIT IT101221 “Desarrollo de Tecnologías Alternativas de Modificación de Superficies para la Mejora de Materiales de Potencial Industrial”.

Referencias

- [1] Agarwala M, Bourell D, Beaman J, Marcus H, Barlow J. “Direct selective laser sintering of metals”. *Rapid Prototyp J* 1995;1:26–36.
- [2] Lewis GK, Schlienger E. “Practical considerations and capabilities for laser assisted direct metal deposition”. *Mater Des* 2000;21:417–23.
- [3] Taminger KM, Hafley RA. “Electron beam free form fabrication: a rapid metal deposition process”. In: *Proceedings of the 3rd annual automotive composites conference*; 2003. p. 9–10.
- [4] Merz R, Prinz FB, Ramaswami K, Terk M, Weiss L. *Shape deposition manufacturing: engineering design research center*. Stanford, California, USA: Carnegie Mellon University; 1994.
- [5] Almeida PS, Williams S. “Innovative process model of Ti-6Al-4V additive layer manufacturing using cold metal transfer (CMT)”. In: *Proceedings of the twenty-first annual international solid freeform fabrication symposium*. Austin, TX, USA: University of Texas; 2010.
- [6] Ding J, Colegrove P, Mehnen J, Ganguly S, Sequeira PM, Wang F, et al. “Thermo-mechanical analysis of wire and arc additive layer manufacturing process on large multi-layer parts”. *Comput Mater Sci* 2011;50:3315–22.

- [7] Wang F, Williams S, Rush M. “Morphology investigation on direct current pulsed gas tungsten arc welded additive layer manufactured Ti6Al4V alloy”. *Int J Adv Manuf Technol* 2011;57:597–603.
- [8] Mok SH, Bi G, Folkes J, Pashby I. “Deposition of Ti–6Al–4V using a high power diode laser and wire, Part I: investigation on the process characteristics”. *Surf Coat Technol* 2008;202:3933–9.
- [9] Brandl E, Michailov V, Viehweger B, Leyens C. “Deposition of Ti–6Al–4V using laser and wire, part I: microstructural properties of single beads”. *Surf Coat Technol* 2011;206:1120–9.
- [10] Zhang Y, Wei Z, Shi L, Xi M. “Characterization of laser powder deposited Ti–TiC composites and functional gradient materials”. *J Mater Process Technol* 2008;206:438–44.
- [11] Karunakaran KP, Suryakumar S, Pushpa V, Akula S. “Low cost integration of additive and subtractive processes for hybrid layered manufacturing”. *Robot Comput-Integr Manuf* 2010;26:490–9. Fig. 13. Experiments of multi-bead and multi-layer deposition. D. Ding et al. / *Robot Cim-Int Manuf.* (2015) 101–110 109.

Soldadura por fricción-agitación

Friction Stir Welding

D.G. Agredo-Díaz^{1,2}, I. Angarita-Moncaleano¹, A. Barba-Pingarrón², Nicolás Ortiz¹
¹Universidad Nacional de Colombia-sede Bogotá, Facultad de Ingeniería-Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Bogotá-Colombia. Fundación de Metales Ofir S.A.S.
²Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA), Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México

E-mail: dgagredod@unal.edu.co

1. Resumen

Este capítulo presenta de forma detallada las principales características de un proceso de soldadura por fricción-agitación, con un caso de estudio relativo a su aplicación en láminas de aleaciones de aluminio de la serie 6XXX. Se brinda la información necesaria para que otros investigadores puedan reproducir un herramental de tipo hombro plano con pin cónico roscado, dando las nociones clave para la selección de este tipo de herramientas (material y geometría), así como la adecuada selección de las variables de proceso en función de los materiales por unir. Se realiza una caracterización macro y microestructural de las juntas mediante estereoscopia y microscopia óptica, así como la evaluación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de microdureza Vickers y de tracción. A nivel global se obtienen juntas de buena apariencia superficial, con una mayor dureza en la zona intermedia del cordón, y una resistencia a la tracción mejorada para los cordones, con referencia al metal base.

2. Introducción

Actualmente, en muchas aplicaciones de la ingeniería se ha venido dando una transición a los procesos de unión en estado sólido y en especial al proceso FSW (*Friction Stir Welding*, por sus siglas en inglés), esto viene ligado a sus excelentes características, es decir, es un proceso que genera una baja defectología, una zona afectada por

el calor (ZAC) reducida, baja distorsión, nulidad en el uso de gases de protección, no usa un metal de aporte, es amigable con el ambiente, permite la unión de materiales disímiles y su posibilidad de automatización la hacen un buen candidato para industrias manufactureras como la aeroespacial, naval, y automotriz [1].

FSW es un proceso unión en estado sólido que incorpora la utilización de una herramienta rotativa (hombro y pin) las cuales penetran el material por unir; este herramienta gira y avanza en dirección de la línea de contacto de los dos materiales [1]. Mediante el proceso de fricción dado por el pin y presión ejercida por el hombro se genera el calor suficiente para llevar el material a un estado plástico para así lograr las condiciones adecuadas y producir la junta, en la figura 1 se muestra un esquema general del proceso para soldar dos láminas a tope.

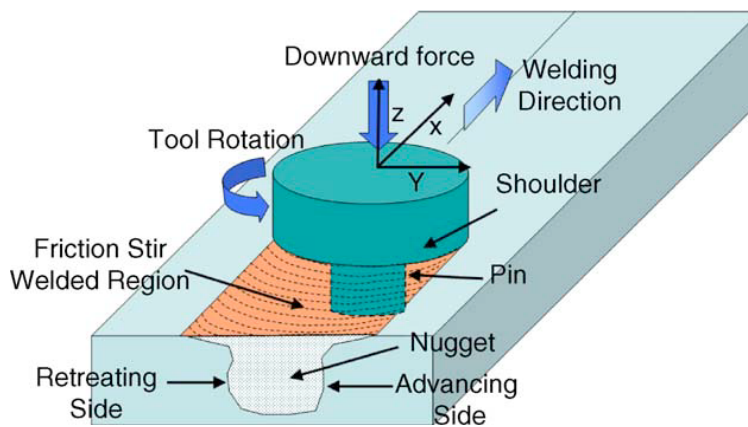


Figura 1. Esquema general del proceso de soldadura por fricción-agitación [2]

Santos y colaboradores [3] han establecido metodologías para determinar la influencia de los parámetros de proceso en las propiedades mecánicas y de calidad de las uniones por FSW, usando el acoplamiento entre herramientas computacionales y desarrollos experimentales. En una revisión llevada a cabo por Chen y colaboradores [4] se discute la influencia de los efectos termomecánicos en este tipo de juntas, específicamente se estudia la influencia de la generación del calor, la temperatura de trabajo y el comportamiento del flujo del material, variables que afectan significativamente al material. Otro de los factores que tienen gran influencia en las propiedades de las juntas es la naturaleza y configuración del herramienta, así como las variables directas de la máquina usada para el proceso (frecuencia rotacional y velocidad de avance). Un ejemplo de lo mencionado anteriormente es investigado

por Tiwari y coautores en [5], donde se usa herramienta de carburo de tungsteno con una configuración de hombro plano y pin cónico, evaluando la influencia de la frecuencia rotacional y la velocidad de avance en uniones de un acero de bajo carbono; los investigadores encuentran que a una alta frecuencia rotacional y alta velocidad de avance se puede propiciar un desgaste excesivo de la herramienta, es por ello que se debe encontrar un equilibrio entre las variables para producir juntas aceptables.

Por otro lado, Elangovan y colaboradores [6] estudian la influencia de diferentes geometrías de pin con diferentes velocidades avance para la aleación de Al-6061, encontrando durezas más altas y valores de esfuerzo de fluencia mayores cuando se usa una velocidad intermedia de trabajo (para el caso específico 1.25 mm/s), y una geometría de pin cuadrado, produciendo a su vez juntas de buena calidad superficial y propiedades mecánicas aceptables.

En este capítulo se presentan los pasos necesarios para la obtención de una herramienta, su diseño y construcción (hombro y pin cónico roscado), se dan las pautas en cuestión de la variación de parámetros de proceso para lograr uniones óptimas, brindando una metodología a partir de ensayos mecánicos y caracterización metalográfica que permite verificar las propiedades mecánicas de juntas soldadas por este proceso, esto mismo se desarrolla como una iniciativa reproducible para su aplicación en temas de educación e industria.

3. Aleación de estudio

Para el caso de estudio se dispone de una aleación de aluminio de la serie 6XXX, en condición T6 en forma de lámina de 3 mm de espesor, la cual contiene como principales elementos aleantes el magnesio (Mg) y Silicio (Si), estos elementos de aleación brindan al material buenas propiedades mecánicas y capacidad de soldabilidad alta [7]. Las aplicaciones principales de aleaciones del tipo 6XXX son, comúnmente, en moldes de inyección y soplado, construcción de estructuras de aeronaves (alas y fuselaje), construcción de yates, piezas de automóviles, todo esto sumado a sus buenas propiedades de maquinabilidad y resistencia a la corrosión. Tiene una dureza 95 Brinell, con una composición característica mostrada en la tabla 1. Las propiedades mecánicas del material de estudio son mostradas en la tabla 2 [7].

Tabla 1. Composición elemental típica de las aleaciones de aluminio 6061 [7]

Elemento	Mínimo (%)	Máximo (%)
Silicio	0.4	0.8
Hierro	0	0.7
Cobre	0.15	0.4
Manganeso	0	0.15
Magnesio	0.8	1.2
Cromo	0.04	0.35
Zinc	0	0.25
Titanio	0	0.15
Al		Bal.

Tabla 2. Propiedades mecánicas típicas de la aleación 6061 [7]

Estado	Carga a la rotura [N/mm ²]	Límite elástico [N/mm ²]	Alargamiento [%]	Límite a la fatiga [N/mm ²]	Resistencia a la cizalladura [N/mm ²]	Dureza [HB]
0	125	55	27	120	85	30
T4	235	140	21	180	150	65
T6	310	270	14	190	190	95

4. Diseño del herramental

Para el diseño de la herramienta (hombro y pin) es preciso hacer un estudio del cabezal de la máquina provista para el desarrollo del proceso, esto va a variar en función de las boquillas con las que cuenta la máquina, así como de los espesores del material que se vaya a soldar, para el caso de estudio, y cómo se ha definido anteriormente, el material por soldar tiene un espesor de 3 mm, en cuyo caso la boquilla seleccionada que se describirá en párrafos posteriores tiene un diámetro de 25.4 mm (1 in), esta será la primera variable de partida para el diseño de la herramienta y define inicialmente el diámetro del hombro y su altura [8].

4.1. Diseño y fabricación de hombro y pin

El hombro se diseña tomando en cuenta el diámetro máximo del portaherramientas de la fresadora (25.4 mm es el diámetro de la boquilla), se consideran las condiciones de esfuerzo vertical, torque, potencia, así como la capacidad de la máquina en cuestión de velocidad de avance y frecuencia rotacional, esto debe ser una guía que permita al investigador definir sus primeras consideraciones al momento de realizar su diseño experimental.

Existen diferentes variables geométricas al momento de diseñar y calcular el hombro y pin, así como la influencia que tienen estas en las propiedades de la junta. Carrasco y colaboradores [8] presentan varias opciones de herramental y su optimización, y desarrollan una metodología para el cálculo de la altura del pin en función del espesor por soldar. La ecuación 1 muestra el cálculo para una geometría de pin cónico roscado, la tabla 3 muestra la identificación de cada una de las variables. En esta ecuación se introducen variables geométricas del hombro, así como consideraciones de la máquina y características del cordón deseado.

$$H = \frac{(P - \Delta - 0,5(D_h + D_r)) * \sin(A) * \sin(B)}{\sin(B - A)} \quad (1) [8]$$

Donde:

Tabla 3. Descripción de cada una de las variables de diseño de la herramienta

Símbolo	Descripción de la variable
H	Altura del pin roscada (mm)
P	Espesor de la placa soldada (mm)
D_h	Diámetro del hombro (mm)
D_r	Diámetro mayor del cono (mm)
Δ	Gap entre el pin introducido y el fondo de la placa (mm)
A	Ángulo de inclinación de la herramienta en la fresadora (°)
B	Ángulo del cono (°)

Mencionadas las variables principales que constituyen la geometría del hombro y pin se desarrollan los planos de fabricación de los elementos; en la figura 2 se puede

apreciar un modelo 3D realizado de la herramienta. Con el fin de propiciar desarrollos de investigación futuros se proveen los planos de fabricación de la herramienta, estos se pueden ver en las figuras 3 y 4, respectivamente.

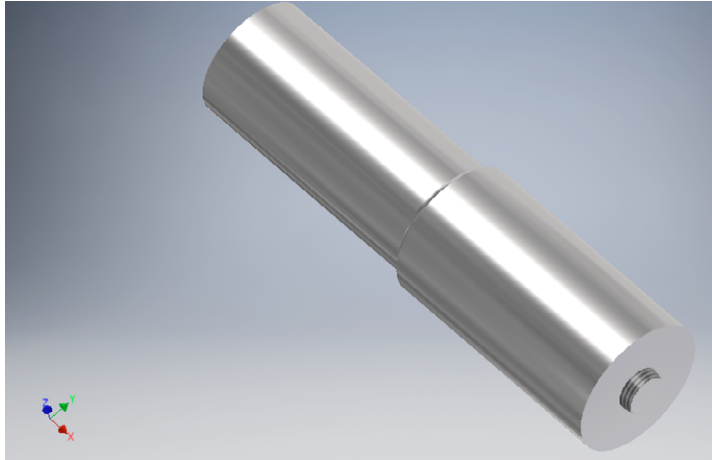


Figura 2. Modelo general de la herramienta desarrollado en Inventor

La fabricación de estos elementos se hace en un acero para trabajo en caliente AISI H13 el cual provee un buen balance de tenacidad, alta resistencia a la fatiga térmica, buena resistencia al revenido por los aumentos de temperatura y una buena resistencia al desgaste [9]; en el caso de la aplicación de soldadura en aceros, es conveniente utilizar herramientas de carburo que soporten la alta fricción, así como las temperaturas que se producen en el proceso, sin embargo, es necesario que cada investigador haga una revisión a conciencia de cuáles son los requerimientos en cuestión del material por soldar. A continuación se provee de una serie de referencias que permiten ilustrar y llevar a profundidad lo mencionado anteriormente, se dan pautas también para la adecuada selección de algunas geometrías, tanto de hombro como de pin, así como de variables de proceso [10]-[13].

Los procesos de manufactura usados para la fabricación de las herramientas son el mecanizado mediante torno CNC. Una vez efectuado el mecanizado y en función del tipo de material seleccionado conviene hacer un tratamiento térmico para aumentar su resistencia mecánica elevando su dureza y ganar así resistencia al desgaste. Para el caso de estudio se aplica un tratamiento térmico de temple y revenido, alcanzando una dureza aproximada de 60 HRC. Dada las condiciones de dilatación térmica originadas por el tratamiento térmico se hace necesario un rectificado posterior a las piezas, esto con el fin de llegar a las dimensiones finales de las piezas.

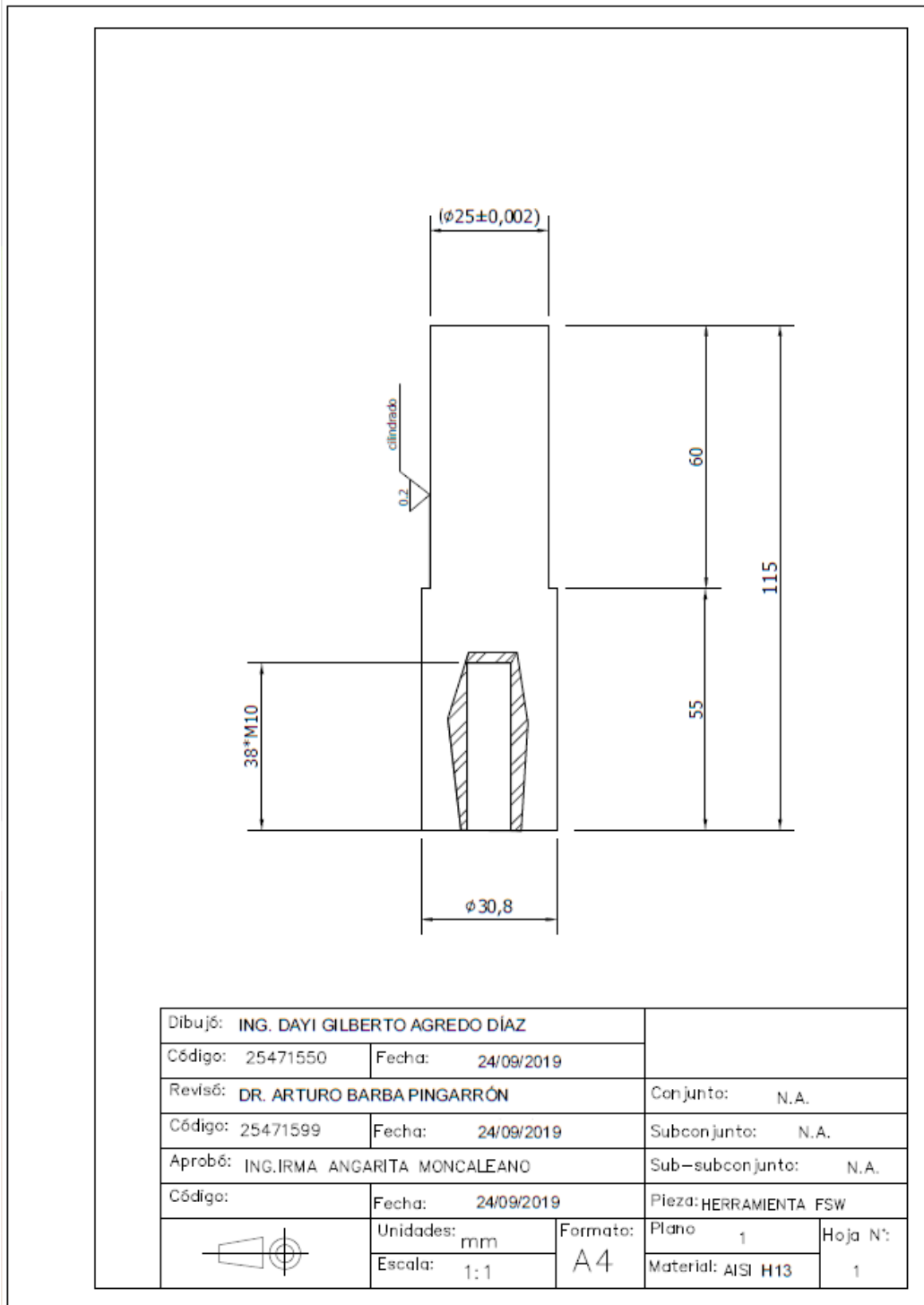


Figura 3. Plano del hombro

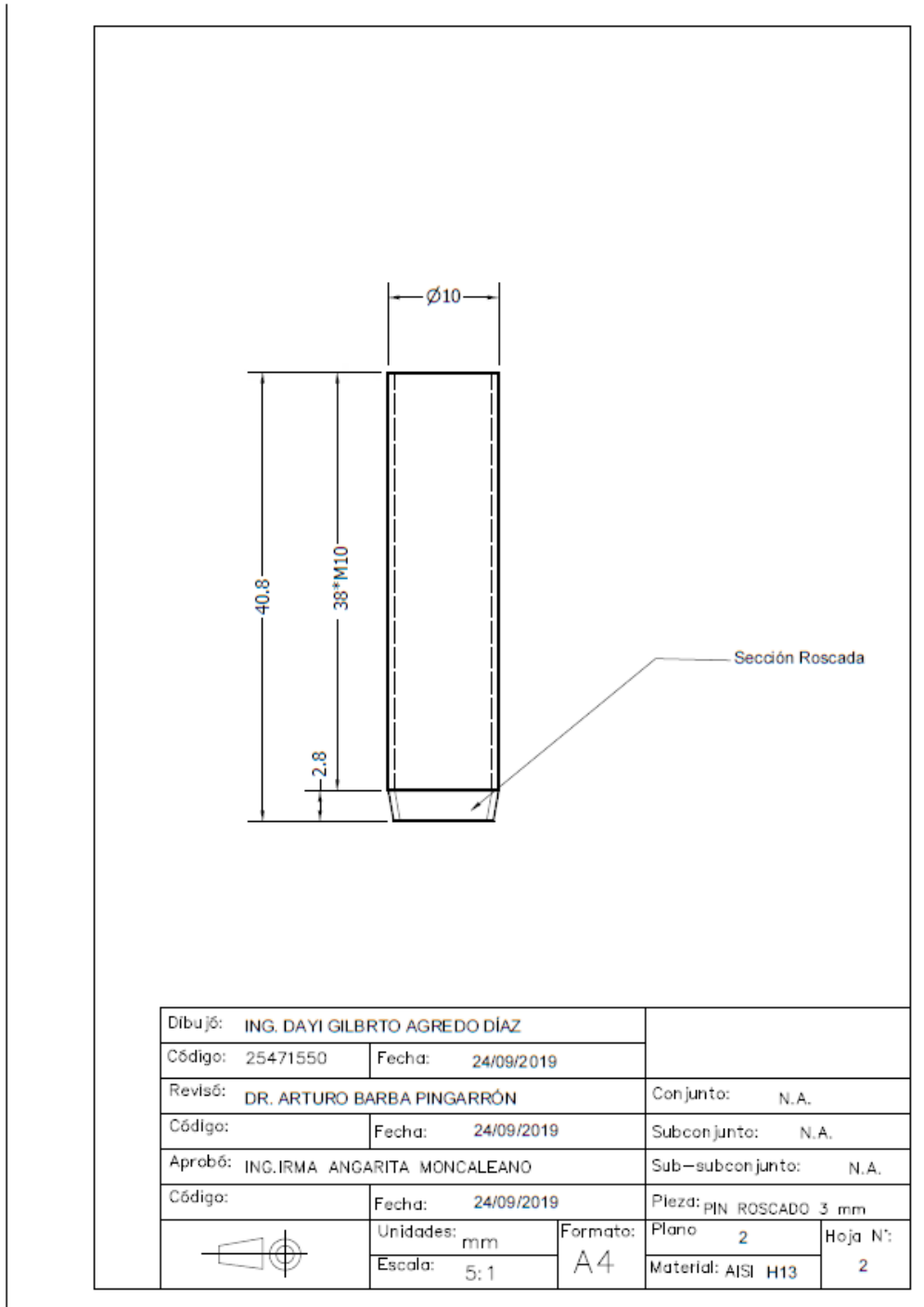


Figura 4. Plano del pin cónico roscado

5. Selección de parámetros y desarrollo del proceso

Una vez obtenida la herramienta y en función del desarrollo del proceso, se deben seleccionar adecuadamente los parámetros de proceso o planear un buen diseño experimental, haciendo una adecuada combinación de frecuencia rotacional y velocidad de avance para obtener las propiedades deseadas en las juntas. Para la investigación ilustrada en este capítulo se toma como referencia una publicación de Franco y colaboradores [14], los cuales han obtenido condiciones favorables de propiedades mecánicas de las uniones. Hay una condición importante que se debe tener en cuenta al momento de seleccionar variables de proceso y es la de ver las capacidades de la máquina, es por ello que cada investigador debe adaptar estas variables a lo que tenga disponible o en caso fortuito adquirir maquinaria que permita llegar a la mejor combinación de variables en cuestión de resultados esperados. La tabla 4 muestra los parámetros de proceso usados para el proceso de soldadura en chapas de aleación de Al 6061-T6.

Tabla 4. Valores para los parámetros de proceso seleccionados en función de la fresadora

Variable	Símbolo	Valor
Velocidad de avance	Va	865 rpm
Frecuencia rotacional	Fr	32 mm/min

Las variables anteriormente seleccionadas son consideradas por gran parte de investigadores y por los autores de este capítulo como adecuadas para la generación de juntas con buen acabado superficial, así como una combinación óptima de propiedades mecánicas.

Con el fin de rigidizar el sistema y evitar vibraciones mecánicas originadas por el proceso, se fabrican soportes especiales con canales en los cuales se posicionan y colocan a tope las láminas por unir. Esta condición se puede visualizar en la figura 5(a), en la figura 5(b) se observa también la disposición de la herramienta con referencia a las placas por unir ya posicionadas en la máquina para el proceso, es importante mantener una colinealidad entre la herramienta y la línea de unión de las placas.

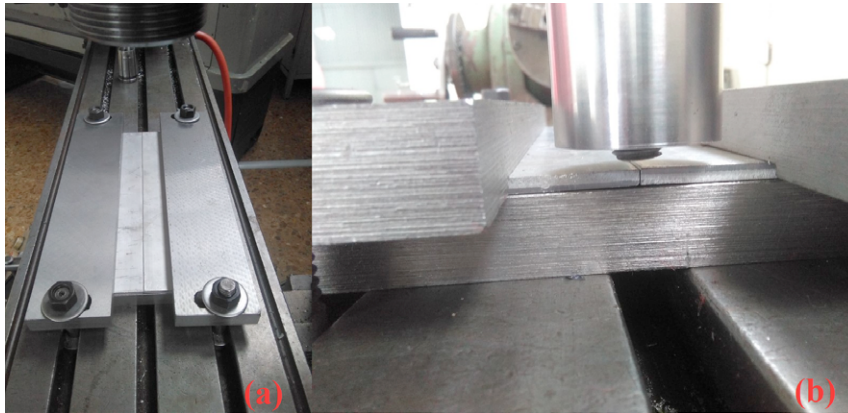


Figura 5. (a) Elementos de sujeción para rigidizar el sistema, (b) Disposición de la herramienta con referencia a los elementos por unir

En la figura 6(a) se observa la creación de la junta producto del arrastre de material entre una placa y otra, se observa la generación de una pequeña rebaba, esto se puede solucionar generando una pequeña inclinación en la herramienta. En la figura 6(b) se visualiza la junta creada una vez finalizado el proceso, esta presenta un aspecto superficial bastante aceptable y no se evidencia la presencia de inclusiones o faltas de material en algún punto, esta primera característica le permitirá al investigador evidenciar si va por buen camino la generación de las uniones.

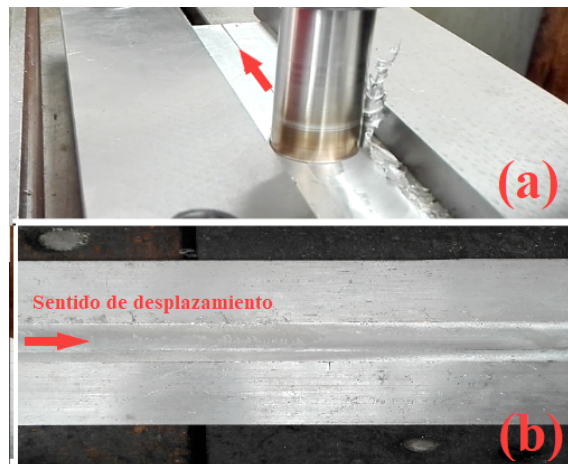


Figura 6. (a) Proceso de creación de la junta, (b) obtención de la junta una vez finalizado el proceso

6. Caracterización de la uniones

Se realiza una caracterización macro y microestructural de las uniones mediante estereoscopia y microscopia óptica, para esto se hacen cortes en la sección transversal de 5 cm, con la finalidad de obtener características del metal base (MB), zona afectada por el calor (ZAC) y zona central del cordón. Con base en esto, se realiza una preparación de los especímenes por técnicas de pulido convencional. Se recomienda que los investigadores usen el estándar ASTM 3 [15], el montaje de las secciones se hace en resina epóxica de montaje en frío, el desbaste es realizado en lijas de SiC y el pulido se realiza entre 150 y 200 rpm usando un abrasivo de Al_2O_3 con tamaño de partícula de 3 μm . Para revelar la microestructura se usa el ataque químico Kellers con la muestra inmersa en el fluido bajo un tiempo estimado de entre 120 a 150 segundos [16], este ataque químico dependerá de la naturaleza del material.

La evaluación de las propiedades mecánicas de la unión se lleva a cabo mediante ensayos de tracción siguiendo la normativa ASTM E8, se usa una velocidad de avance de 5mm/min [17]. La caracterización del cordón se hace mediante la aplicación de ensayos de microdureza tomando como referencia la norma API 1104 y la norma ASTM E384, cuyo objetivo es evaluar el MB, la ZAC y zona central del cordón. [18], [19].

6.1. Evaluación macro y microestructural

6.1.1. Estereoscopia

La caracterización macroestructural se realiza en un estereoscopio Olympus SZX-TR30, mediante el cual se pueden obtener características superficiales de las piezas en su sección longitudinal y transversal. En la figura 7 se detallan las marcas generadas por la herramienta al momento de realizar el proceso de unión, estas marcas adoptan la forma circunferencial del hombro, observándose una buena condición de unión entre los dos materiales, estas juntas están libres de porosidades superficiales y no se evidencia faltas de unión o defectos como socavados o solapes. Se determina que existe una relación entre Fr y Va con la formación de las marcas superficiales, a medida que estas dos variables aumentan, la densidad de las líneas de flujo es mayor, esto también propicia que la rugosidad superficial sea más baja, y que se generen mejores uniones en el material, lo cual también se complementa en los estudios presentados en las referencias [20], [14].

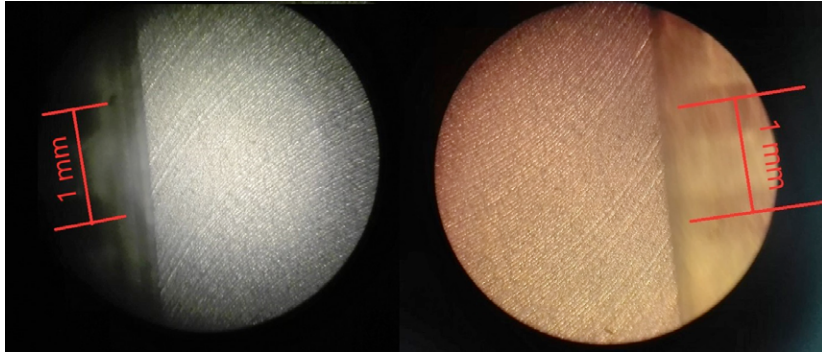


Figura 7. Marcas generadas por la herramienta durante el proceso de FSW

En la figura 8(a) y 8(b) se observa la sección transversal de la unión, en ella se puede determinar cómo la junta adopta la forma del pin (cónica). En la figura 8(a) se identifican las tres secciones de la unión, 1 (cara), 2 (cuerpo) y 3 (raíz) con una característica de redistribución homogénea del material de una placa a la otra, además de ello la soldadura presenta una característica de unión completa. Estas condiciones son coincidentes en los resultados encontrados por Franco y colaboradores [14]. El análisis de la sección transversal en estas uniones, permiten observar cómo es el flujo del material y cómo se ha efectuado la unión de las piezas [21], [22], [23].

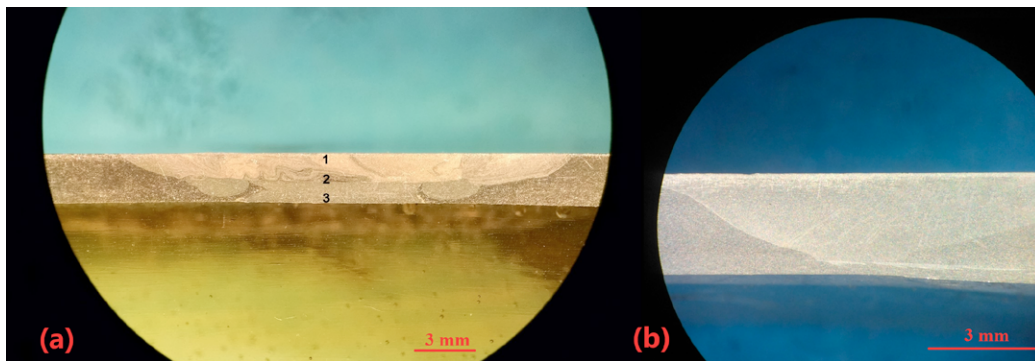


Figura 8. (a) Imagen por estereoscopía de la sección transversal donde se identifican las 3 zonas del cordón, (b) Imagen una junta donde se muestra la adopción de la forma del pin en la unión

6.1.2. Caracterización metalográfica

Cada uno de los especímenes son observados en un analizador de imágenes Leco 500, de estas microfotografías se pueden extraer las características de las tres zonas de la junta, en la zona 1, se identifica la parte afectada termo mecánicamente por el

proceso de recristalización producto de la agitación y arrastre del material generado por el pin; en la zona 2, se puede observar la ZAC, la cual es producto del proceso térmico que ocurre durante la unión. En la zona 3, se observa el metal base el cual no se vio afectado por el proceso de FSW [1]. Estas características se pueden observar en la figura 9.

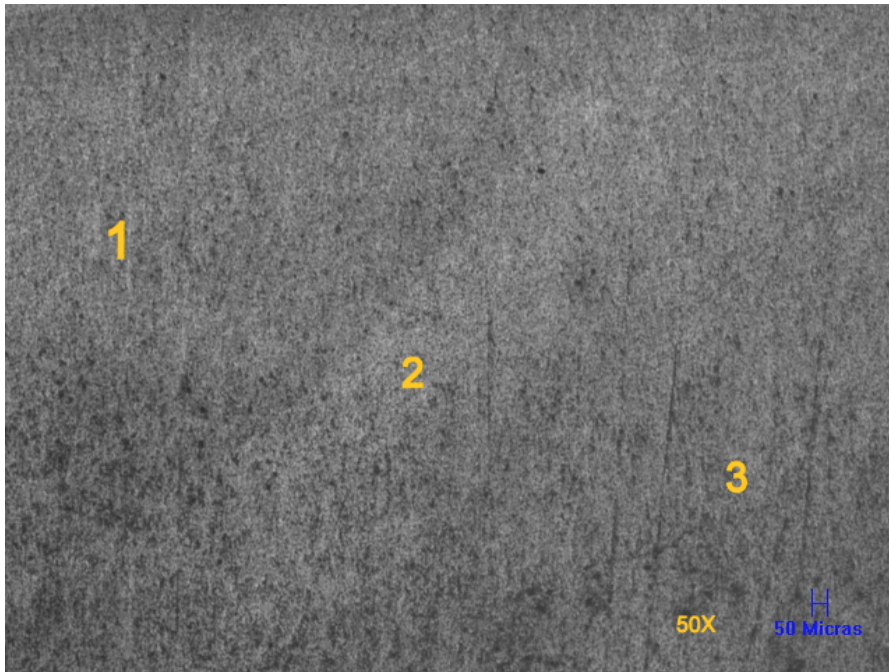


Figura 9. Identificación de las tres zonas de la unión. Imagen tomada por microscopía óptica

Se realiza la medición del tamaño de la ZAC, característica mostrada en la figura 10, se aprecia un aumento en el tamaño de dicha zona a medida que se llega a la parte de la raíz de la unión, esto viene dado a la geometría del pin, donde al momento de realizar el proceso de unión se tiene una mayor disipación de energía en la parte de la cara debido a que el pin es de mayor tamaño; a medida que este disminuye su sección transversal y llega a la punta, esta zona presenta una mayor temperatura en ese instante, lo cual hace que el proceso de transferencia de calor sea más lento y propicie un crecimiento de la zona afectada térmicamente. Estas características son importantes y definirán en gran parte las propiedades del material, los resultados se soportan en investigaciones realizadas en las referencias [24],[25]. La figura 10 permite apreciar una imagen por microscopía óptica de la zona afectada por el calor, en

la figura 11 se puede ver la relación que se tiene del tamaño de la ZAC desde la cara del cordón hasta la raíz, se presenta un comportamiento con tendencia lineal, esta línea de tendencia presenta un coeficiente correlación $R^2=0.98$.

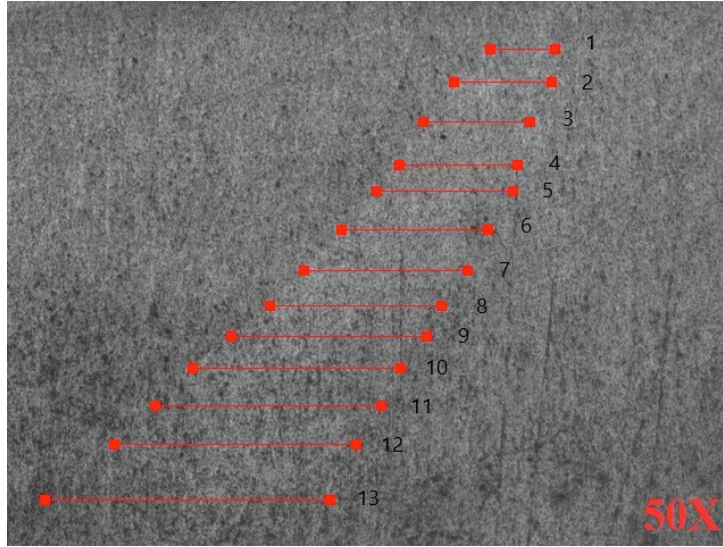


Figura 10. Medición del tamaño de la ZAC. Microscopía óptica a 50X

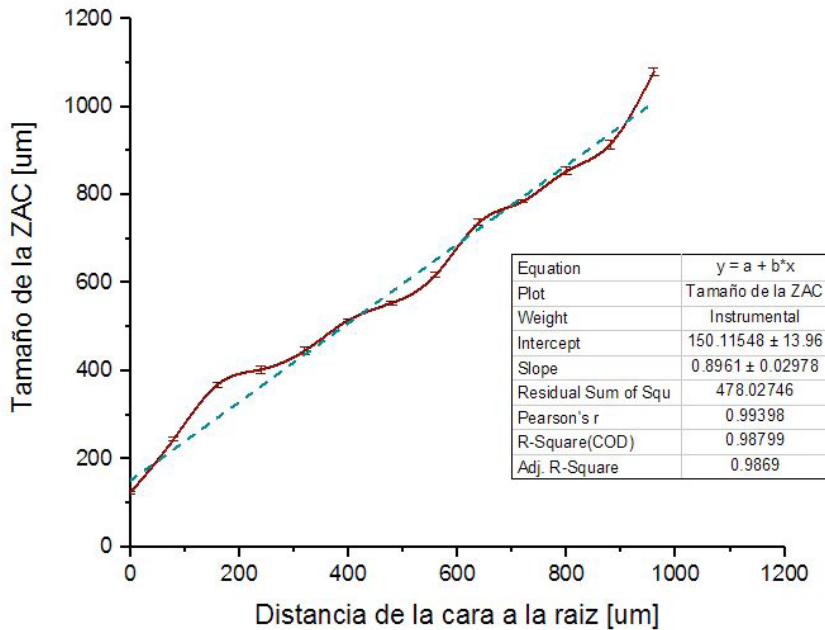


Figura 11. Tamaño de la ZAC en función de la distancia de la cara a la raíz

6.2. Caracterización mecánica

6.2.1. Tracción

Se aplican ensayos de tracción uniaxial a 2 muestras aleatorias de material soldado, que son aplicados en una máquina de tracción universal Shimadzu de UH-X de 50 toneladas, a una velocidad de desplazamiento del cabezal de 5 mm/min; este ensayo se aplica bajo la norma ASTM E8 [17]. La figura 12 muestra los resultados del ensayo donde se obtuvieron valores de esfuerzo máximo de 221.24 MPa para la primera probeta (prueba 1) y 235.60 MPa para la segunda probeta (prueba 2), lo que se traduce en 6.48% de aumento en el esfuerzo máximo del segundo espécimen con respecto al primero. Se tienen porcentajes de alargamiento del 19.4 y 20.4% respectivamente para cada una de las probetas, se tiene un aumento de 1% en el alargamiento del segundo con respecto al primero. Estos resultados reflejan que no existe una variación significativa de las propiedades mecánicas a lo largo de la unión, considerando que el proceso se caracterizó por ser homogéneo durante la soldadura. Los resultados anteriormente mencionados se soportan con estudios realizados en [14], [2], [26].

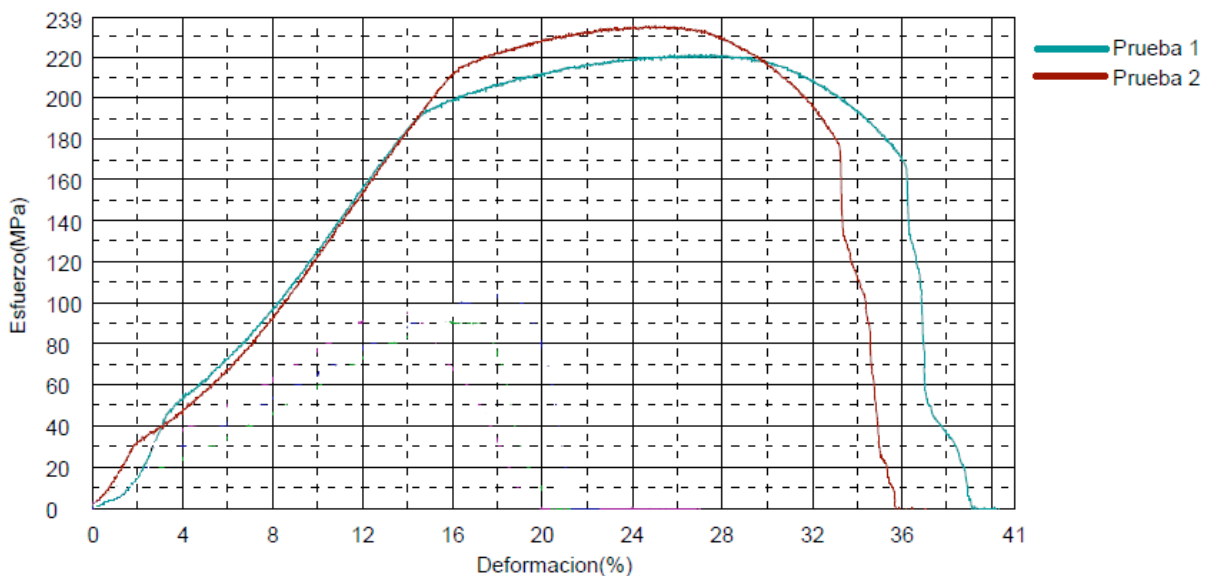


Figura 12. Curva esfuerzo-deformación para dos probetas ensayadas

6.2.2. Dureza

La caracterización mecánica de la sección transversal del cordón se hace aplicando un ensayo de microdureza bajo las normas API 1104 y ASTM E384 [19]. En la figura 13 se muestra el esquema propuesto para la caracterización de la junta, este ensayo se aplica con microdurómetro LECO M-400-G2, usando una carga de 500 g con un tiempo de 20 s, a estas mediciones se les asocia un error porcentual del 1%.

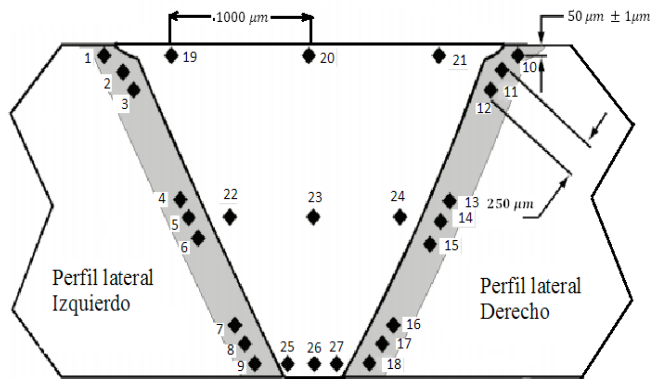


Figura 13. Esquema de los perfiles de microdureza realizados a la junta. [18]

Siguiendo el esquema sugerido por la normativa se hace la caracterización del perfil lateral izquierdo y el perfil lateral derecho, así como de la zona de la cara, cuerpo y raíz del cordón. La dureza promedio del metal base se encuentra en 88.02 HV, la cual es muy similar a la que se reporta en la ASTM B308 [7].

Las mediciones de dureza se realizan en un perfil oblicuo en la ZAC (perfil izquierdo y perfil derecho) con una separación entre indentaciones de 250 μm cada una, a cada diagonal se le realizan 9 indentaciones respectivamente y en la zona del cordón se hacen indentaciones a 1000 μm de separación.

En la figura 14 se muestran los resultados obtenidos para el perfil lateral izquierdo y el perfil lateral derecho de la ZAC. Se obtiene un valor promedio de 99.09 HV y 98.35 HV respectivamente, en las figuras 15, 16 y 17 se grafican los resultados para las zonas de la cara, cuerpo y raíz donde se obtuvieron valores promedio de 101.77, 102.91, y 102.34 HV respectivamente.

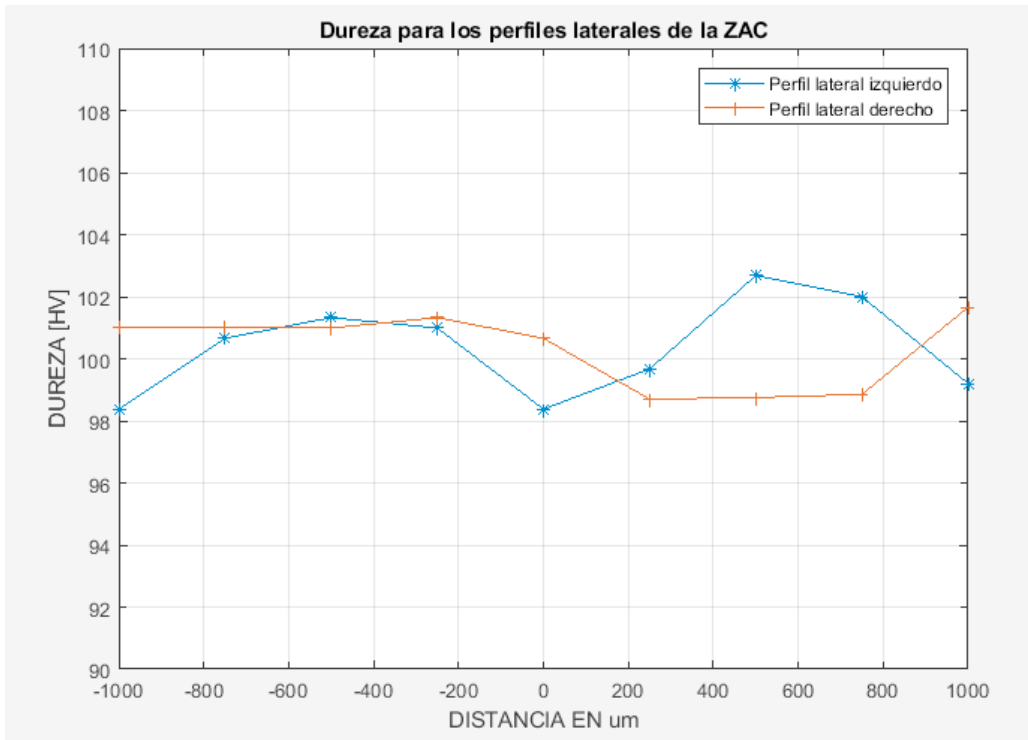


Figura 14. Dureza de la ZAC para el perfil lateral izquierdo y perfil lateral derecho

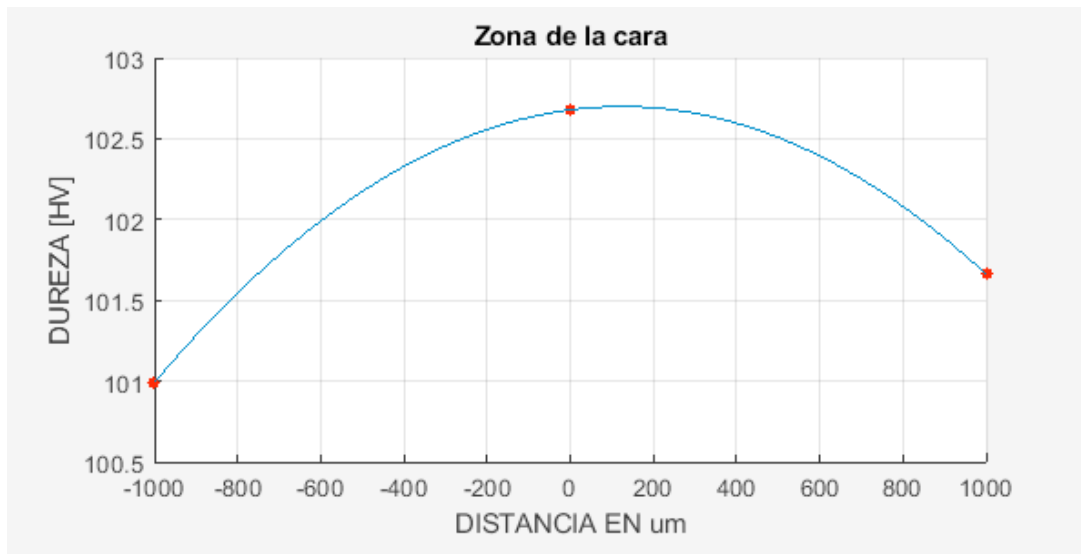


Figura 15. Dureza para la zona de la cara

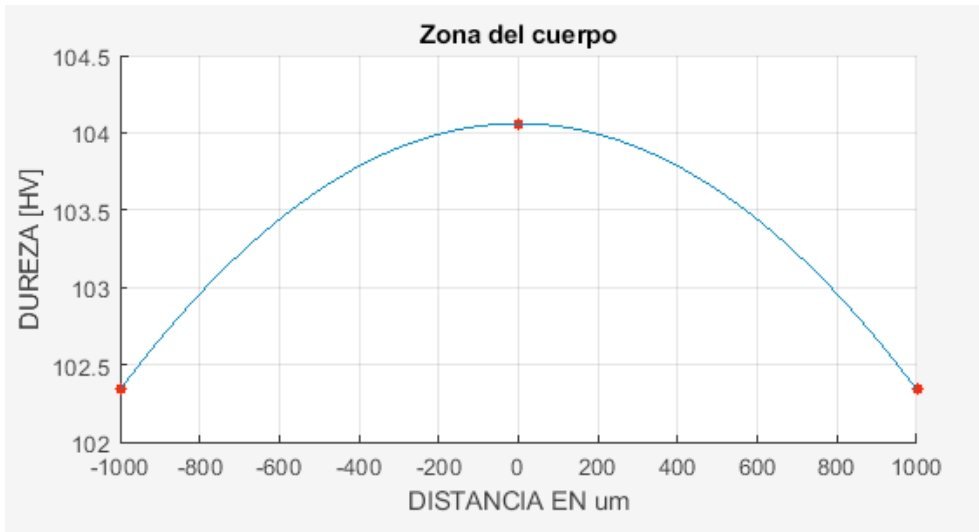


Figura 16. Dureza para la zona del cuerpo

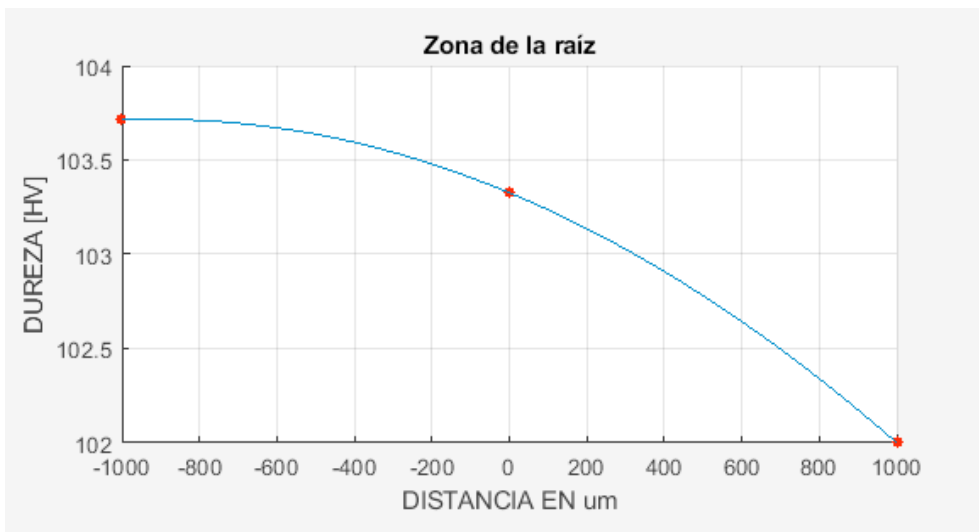


Figura 17. Dureza para la zona de la raíz

Una vez concluido el análisis de dureza en las zonas es conveniente realizar una comparación entre el MB, la ZAC y la zona termomecánicamente afectada, se toman los valores promedio donde se obtienen durezas de 88.02 HV para el MB, 98.72 HV para la ZAC y 102.34 HV para la zona termomecánicamente afectada; estas características responden y se adaptan favorablemente a un comportamiento gaussiano, el cual se ilustra en la figura 18.

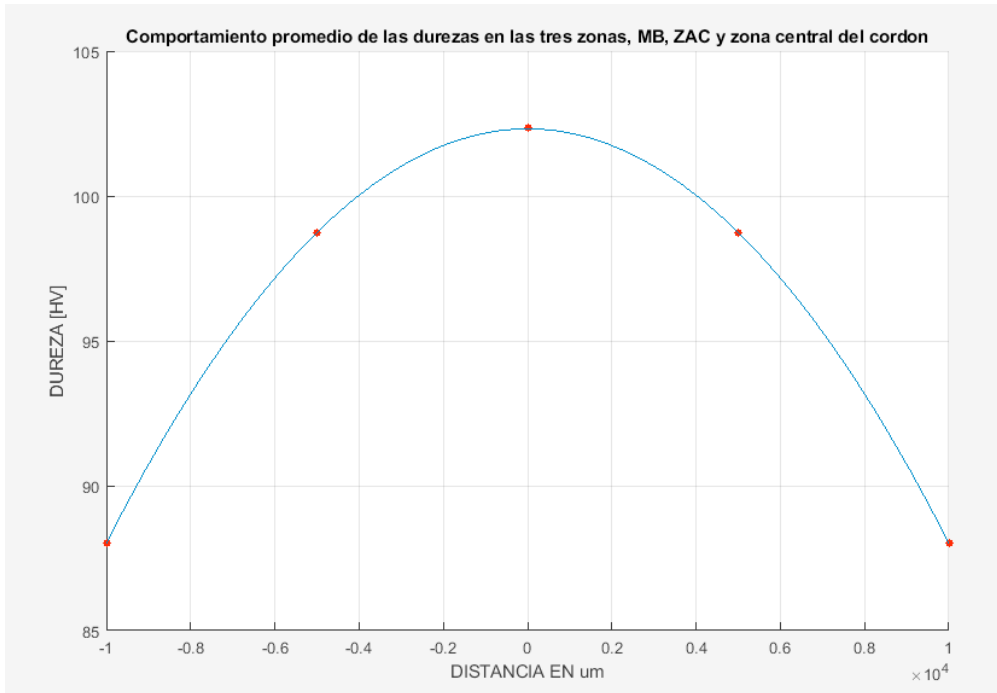


Figura 18. Dureza para el MB, ZAC y la zona termo mecánicamente afectada

7. Discusión de resultados

Realizado el análisis metalográfico a la unión soldada por FSW, se logra la identificación de la zona termo mecánicamente afectada (ZTMA), la zona afectada por el calor (ZAC) y el material base (MB), esto previamente reportado por (Hoyos, 2013) [27]. En la ZTMA se aprecia la deformación y mezcla del material, producto de la agitación del pin, también se observan granos finos y equiaxiales debido a la recristalización dinámica [14], por otra parte, en la ZAC existen leves cambios microestructurales producto de las altas temperaturas generadas por la fricción, pero no se presenta deformación y finalmente el MB no sufre ningún cambio durante el proceso [28]. La mejoría en condiciones de dureza está asociada directamente al aumento en la resistencia del material, esto se complementa con los resultados obtenidos en el ensayo de tracción, los cuales son comparables con los reportados por Franco (2009) [14], de esta manera se puede concluir que la zona con mejores propiedades en cuestión de dureza y resistencia es la zona central del cordón.

Con referencia a la dureza del material se observa un comportamiento de elevación en la zona afectada por el calor con referencia al material base en un 12.14%, y un aumento del 16.26% de la dureza del cordón en referencia al material base, presentándose una mejor condición de dureza en la ZTMA debido al proceso de recristalización dinámica [14], [2], [1], lo que se debe fundamentalmente a la redistribución de los granos de forma equiaxial y homogénea por toda la zona [29], esto soporta los resultados de buena resistencia mecánica, los cuales son complementados mediante el análisis de dureza y metalografía.

Al realizarse un balance promedio de durezas entre el material base, la ZAC y el cordón, los resultados muestran un patrón de comportamiento normal donde la zona del cordón presenta mejor condición de resistencia, seguido de la ZAC en referencia al material base, esto da cuenta de una mejora sustancial de la zona central del cordón con referencia a las demás zonas [30].

La dureza en la zona del cordón mejora en la parte intermedia de este con un aumento del 1.12% en referencia a la cara y en la zona de la raíz se tiene una reducción de un 0.55% en referencia a la zona intermedia, esto da cuenta de que la zona con mejores propiedades es la parte intermedia del cordón, lo cual es verificable nuevamente con el análisis metalográfico [30], [20].

8. Conclusiones y recomendaciones

- Se logran uniones con características visuales y acabado superficial adecuadas al proceso en estado sólido.
- La caracterización por estereoscopía permite identificar que el cordón de soldadura adopta la forma del pin utilizado, redistribuyendo homogéneamente el material de una lámina a otra.
- En el análisis metalográfico se identifican tres zonas: material base, zona afectada por el calor y la zona central del cordón, en esta se evidencian granos finos y equiaxiales producto de los procesos de recristalización.
- Se obtiene un esfuerzo máximo promedio de 228.42 MPa para las uniones, esto refleja una alta condición de unión entre las láminas.
- El barrido de microdureza mostró valores de 88.02 HV para el material base, 98.72 HV para la zona afectada por el calor y 102.34 HV para la zona central del cordón. De esto se evidencia un aumento de 12.14% y 16.26% en referencia al material base, la mejora en estas propiedades va ligada a un incremento en resistencia del material.

- Se recomienda una adecuada selección del material, geometría, tratamiento térmico y/o recubrimiento para el herramental dispuesto para el proceso de soldadura. Una selección errónea de las variables de proceso puede traer consigo daños en la máquina dispuesta para el proceso, así como de la pérdida del herramental y uniones deficientes mecánicamente.

Agradecimientos

Los autores extienden su gratitud al Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Universidad Nacional de Colombia-sede Bogotá y al Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Asimismo, los autores (ABP y DGAD) agradecen a la DGAPA UNAM por su apoyo, a través de los Programas PAPIME PE100218 “Programa para la Actualización y Mejora de la Enseñanza y Aprendizaje de temas de Materiales, Manufactura e Ingeniería de Superficies”, PAPIIT IT101318 “Desarrollo de Tecnologías de Superficie para la Optimización de Componentes y Sistemas” y PAPIIT IT101221 “Desarrollo de Tecnologías Alternativas de Modificación de Superficies para la Mejora de Materiales de Potencial Industrial”.

Referencias

- [1] S. Verma and J. P. Misra, “A Critical Review of Friction Stir Welding Process,” 2015, pp. 249–266.
- [2] R. S. Mishra and Z. Y. Ma, “Friction stir welding and processing,” *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 50, no. 1–2, pp. 1–78, 2005.
- [3] T. Santos, P. Vilaca, J. dos Santos, and L. Quintino, “WELDING IN THE WORLD: COMPUTATIONAL TOOLS FOR MODELLING FSW AND AN IMPROVED TOOL FOR NDT,” *Int. Inst. welding*, vol. 53, 2009.
- [4] G. Chen, S. Zhang, Y. Zhu, C. Yang, and Q. Shi, “Thermo-mechanical Analysis of Friction Stir Welding: A Review on Recent Advances,” *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 33, no. 1, pp. 3–12, 2020.
- [5] A. Tiwari, P. Singh, P. Pankaj, P. Biswas, and S. D. Kore, “FSW of low carbon steel using tungsten carbide (WC-10wt.%Co) based tool material,” *J. Mech. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 10, pp. 4931–4938, 2019.

- [6] K. Elangovan, V. Balasubramanian, and M. Valliappan, "Effect of welding speed and tool pin profile on tensile properties of friction stir welded AA6061 aluminium alloy," *Int. J. Microstruct. Mater. Prop.*, vol. 4, no. 4, pp. 455–475, 2009.
- [7] ASTM, "Standard Specification for Aluminum Alloy 6061-T6 Standard Structural Profiles," *Astm*, vol. 03, pp. 1–9, 2015.
- [8] J. C. Carrasco, R. Ospina, and J. U. S., "Design optimization and fabrication of a thread tapered pin tool for friction stir welding," pp. 135–144, 2013.
- [9] ASTM, *Standard Specification for Tool Steels Alloy 1*, vol. 94, no. Reapproved 2004. 2005, pp. 1–14.
- [10] R. Rai, A. De, H. K. D. H. Bhadeshia, and T. DebRoy, "Review: Friction stir welding tools," *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 16, no. 4, pp. 325–342, 2011.
- [11] W. Gan, Z. T. Li, and S. Khurana, "Tool materials selection for friction stir welding of L80 steel," *Sci. Technol. Weld. Join.*, vol. 12, no. 7, pp. 610–613, 2007.
- [12] G. Padmanaban and V. Balasubramanian, "Selection of FSW tool pin profile, shoulder diameter and material for joining AZ31B magnesium alloy - An experimental approach," *Mater. Des.*, vol. 30, no. 7, pp. 2647–2656, 2009.
- [13] K. Chiteka, "Friction Stir Welding/Processing Tool Materials and Selection," *Int. J. Eng. Res. Technol.*, vol. 2, no. 11, pp. 8–18, 2013.
- [14] F. Franco, H. Sánchez, D. Betancourt, and Orlanis Murillo, "Soldadura por fricción-agitación de aleaciones ligeras - una alternativa a nuestro alcance," *Supl. la Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 1, no. 3, pp. 1369–1375, 2009.
- [15] ASTM International, "ASTM E3.34776 Standard Guide for Preparation of metallographic specimens," *ASTM Stand.*, vol. 11, no. Reapproved 2017, pp. 1–17, 2017.
- [16] ASTM, "E3 Preparation of Metallographic Specimens," *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. 11, no. Reapproved 2017, pp. 1–17, 2017.
- [17] ASTM Int., "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials 1 - ASTM E8M-13a," *Astm*, no. C, pp. 1–28, 2014.
- [18] API, *Soldadura de Tuberías e Instalaciones Relacionadas*. 2014.
- [19] ASTM, *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials*. 2008, pp. 281–293.
- [20] A. L. Etter, T. Baudin, N. Fredj, and R. Penelle, "Recrystallization mechanisms in 5251 H14 and 5251 O aluminum friction stir welds," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 445–446, pp. 94–99, 2007.
- [21] G. Q. Wang, Y. H. Zhao, and Y. Y. Tang, "Research Progress of Bobbin Tool Friction Stir Welding of Aluminum Alloys: A Review," *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 33, no. 1, pp. 13–29, 2020.
- [22] X. Huang, J. Scheuring, and A. P. Reynolds, "FSW of high strength 7XXX aluminum using four process variants," *Frict. Stir Weld. Process. VIII*, pp. 91–98, 2016.

- [23] A. L. Biro, B. F. Chenelle, and D. A. Lados, "Processing, microstructure, and residual stress effects on strength and fatigue crack growth properties in friction stir welding: A review," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 43, no. 6, pp. 1622–1637, 2012.
- [24] H. Li and D. Liu, "Simplified Thermo-Mechanical Modeling of Friction Stir Welding with a Sequential FE Method," *Int. J. Model. Optim.*, vol. 4, no. 5, pp. 410–416, 2014.
- [25] X. He, F. Gu, and A. Ball, "A review of numerical analysis of friction stir welding," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 65, pp. 1–66, 2014.
- [26] A. W. Qasim, M Doos; Bashar, "Experimental Study of Friction Stir Welding of 6061-T6 Aluminum Pipe," *Int. J. Mech. Eng. Rob. Res. 2012*, vol. 1, no. 3, pp. 143–156, 2012.
- [27] E. Hoyos, "Aproximación al modelo semifísico del flujo de material para la evaluación de la sanidad de juntas de soldadura FSW para aleaciones de Aluminio." p. 109, 2013.
- [28] R. Nandan, T. DebRoy, and H. K. D. H. Bhadeshia, "Recent advances in friction-stir welding - Process, weldment structure and properties," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 6, pp. 980–1023, 2008.
- [29] K. V. Jata, "Friction stir welding of high strength aluminum alloys," *Materials Science Forum*, vol. 331. 2000.
- [30] J. Q. Su, T. W. Nelson, and C. J. Sterling, "Microstructure evolution during FSW/FSP of high strength aluminum alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 405, no. 1–2, pp. 277–286, 2005.

Avances en soldadura y adhesivos

Celso Eduardo Cruz González¹, Saul Daniel Santillán Gutierrez²,
Dulce N. Marín Galicia³, Benjamín Vargas Arista⁴, Hugo Gámez Cuatzin¹,
Wendy R. Lemus Martínez⁵, José Jaime Taha Tijerina^{6,7}

¹CIDESI Estado de México. Av. Desarrollo S/N, esquina con Av. Asociación Nacional de los Industriales Cuautitlán Izcalli. orcid.org/0000-0001-7620-9052. orcid.org/0000-0003-3402-4476.

²UNAM Centro de Alta Tecnología. Juriquilla Querétaro. orcid.org/0000-0003-2556-1640

³FESC UNAM. Carr. Cuautitlán-Teoloyucan Km. 2.5,
San Sebastián Xhala, 54714 Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx.

⁴Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Av. Instituto Tecnológico s/n, Col. La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, Edo. de Méx., Méx. ORCiDs 0000-0002-8210-9186.

⁵CIDESI Nuevo León. Alianza Sur No. 203. Autopista al Aeropuerto Km. 10 Apodaca N. L.

⁶Departamento de Ingeniería, Universidad de Monterrey,
Av. Morones Prieto 4500 Pte, San Pedro Garza García, 66238

⁷Metalsa – Technology Department, Av. Alianza Centro No. 500,
Autopista al Aeropuerto Km 10, Apodaca, NL 66629. orcid.org/0000-0001-6781-9414.

E-mail: ecruz@cidesi.edu.mx

1. Introducción

Las tecnologías de unión abarcan una amplia gama de procesos utilizados para montar piezas individuales en un componente o ensamble de mayor tamaño. Las tecnologías de unión y soldadura han sido clasificadas por la American Welding Society (AWS) como: soldaduras de arco, por resistencia, fuerte o **brazing**, soldadura débil o **soldering**, de gas oxicorte, y otros procesos de soldadura y unión [1].

Los procesos de soldadura por arco (AW) abarcan procesos como la soldadura por proceso de electrodo revestido (SMAW), soldadura por arco eléctrico con protección gaseosa (GMAW), soldadura con arco sumergido (SAW), soldadura con electrodo de tungsteno (GTAW), soldadura de pernos (SW), por mencionar algunos.

Para el caso de soldadura en estado sólido, los procesos abarcados son: la soldadura por fricción (FW), soldadura por explosión (EXW), soldadura por difusión, entre otros. Existen otros procesos de unión como los adhesivos (AB), soldadura por electro escoria (ESW), soldadura por rayo láser (LBW), soldadura fría (CW), soldadura por percusión (PEW), por mencionar algunos.

La función de estos procesos es la unión de partes para formar estructuras para edificios, tuberías campo traviesa, recipientes a presión, automóviles, aviones, etc. Cada uno de los componentes mencionados, están regulados por diferentes códigos legales, especificaciones donde se estipulan los requisitos de materiales, dimensionales, etc., y normas donde se indican los procedimientos de medición para obtener las propiedades reguladas por las especificaciones. La tabla 1 menciona un ejemplo de documentación para la construcción de un recipiente a presión que involucra los documentos mencionados con anterioridad.

Tabla 1. Relación de códigos para construcción y mantenimiento de recipientes a presión y calderas

Códigos y documentos				
Construcción	Documentos de referencia	Documentos para operación y mantenimiento del componente	Operación y mantenimiento (Otras)	Prácticas recomendadas (RP) para evaluación de aptitud para el servicio
Sección I (Calderas de potencia)		Secc. VII	National Board Inspection Code (NBIC)	API RP 579
Sección III (Nuclear)	Materiales: ASME Sección II	Secc. XI	NBIC	API RP 580
Sección IV (Calderas de calentamiento)	END Sección V	Secc. VI	NBIC	API RP 581
Sección VIII (Recipientes a presión)	Calificación de procedimientos y soldadores: Sección IX		NBIC, API 510	
Sección X (Recipientes a presión fibra)			NBIC, API 510	
Sección XII (Rec. a presión transporte)			NBIC, API 510	

La figura 1 ilustra los tipos de juntas especificadas por la AWS. Las partes individuales del componente se encuentran en las juntas, las cuales tienen como función la transmisión o distribución de fuerzas generadas de una pieza a otra durante el servicio. Existen cinco tipos de juntas: a tope (figura 1a), de esquina (figura 1b), en T (figura 1c), a traslape (figura 1d) y de borde (figura 1e) que se seleccionan dependiendo de las características del producto y de unión. Estas juntas pueden ser temporales o permanentes [2].

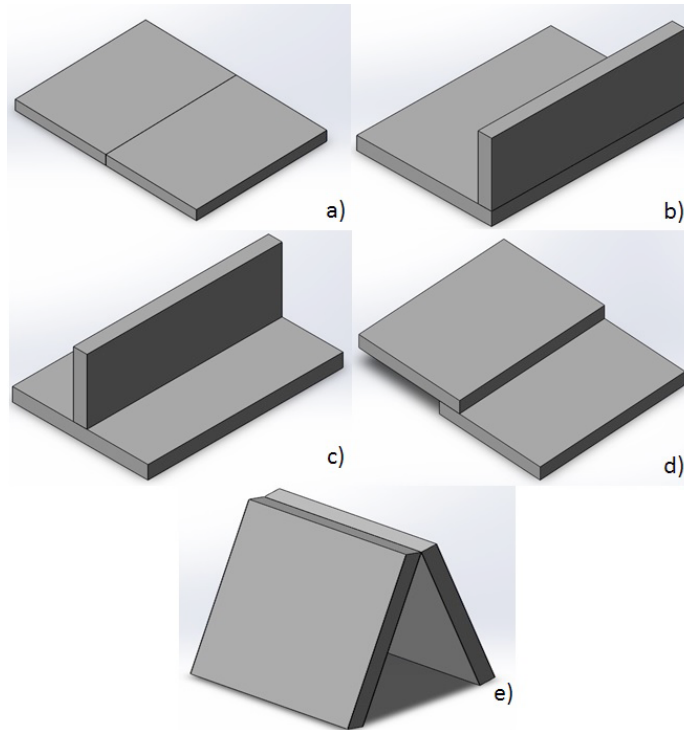


Figura 1. Tipos de juntas utilizadas en las tecnologías de unión: a) a tope, b) de esquina, c) en T, d) a traslape y e) de borde [3]

Las juntas están compuestas por miembros que pueden ser de tope, sin tope y de empalme. Estos son llamados así debido a las restricciones de movimiento que se imponen a través del espesor cuando se unen. La forma y dimensiones de la sección transversal de la junta antes de soldarse se conoce como geometría de la junta (cara y raíz de la junta, ángulo de ranura, etc.). Los bordes de la junta pueden tener forma recta, en V, doble V, de reborde, etc., y son parte importante en los procesos de soldadura. La figura 2 muestra los elementos de una junta de acuerdo con AWS (detalles más profundos de los elementos de la junta pueden encontrarse en las referencias [1] [3]).

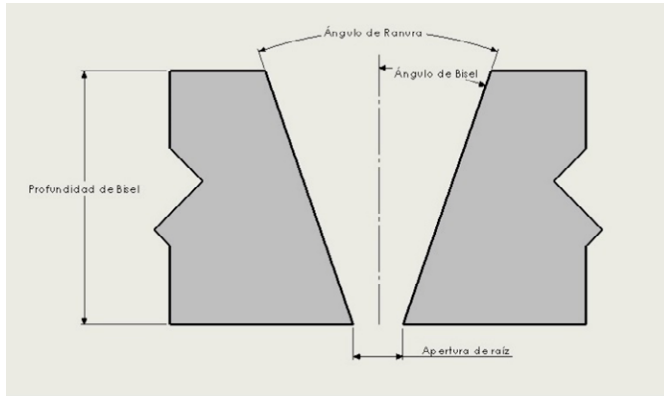


Figura 2. Elementos de la junta en V conforme con AWS [3]

Varias de estas juntas se mencionan en los códigos de construcción, así como literatura científica-tecnológica con la finalidad de ejemplificar las partes del componente que serán unidas. En otros casos, estas juntas se utilizan para calificar de forma numérica los parámetros como voltaje del arco, corriente de soldadura, velocidad de avance de soldadura, gas de protección, tipo de limpieza de junta, tipo de junta, tipo de material de aporte para la soldadura, o bien ancho de junta, preparación superficial, tipo de adhesivo, proceso de curado del adhesivo (tiempo y temperatura) para los procesos de unión con adhesivos.

Las parámetros que se mencionaron con anterioridad se denominan variables del proceso de unión. En los códigos de construcción de soldadura (AWS D1.1 [4], ASME sección VIII-1 [5], etc.) estas se clasifican como variables esenciales, esenciales suplementarias y no esenciales. Las variables esenciales tienen impacto directo en la resistencia de la unión soldada debido a que están involucradas con la compatibilidad metalúrgica y sanidad que generan las variables del proceso. Por otro lado, las variables esenciales suplementarias son aquellas que tienen impacto directo en la tenacidad a la fractura de la unión y por lo general se emplean cuando existe riesgo de fractura frágil del componente. Finalmente, las variables no esenciales no tienen un impacto directo en las propiedades mecánicas de la unión soldada.

El efecto de las variables esenciales en la resistencia mecánica y sanidad es evaluado mediante la aplicación de pruebas de tracción y dobléz, mientras que las esenciales suplementarias con la prueba de impacto Charpy. En el caso de soldadura, los tipos de cupones, muestreo y geometría de las probetas de ensayo para tracción y dobléz se especifican en códigos tales como AWS D.1.1 [4] o ASME sección IX [6], para

recipientes a presión y estructuras de acero, respectivamente. Por otro lado, en el caso de la prueba Charpy solo queda especificada la zona de muestreo y localización de la muesca, mientras que el procedimiento de prueba queda a cargo del estándar ASTM E23 [7].

Para el caso de los adhesivos, la validación de las variables del proceso de unión se basa en el estándar ASTM D1002 [8]. Cabe mencionar que variaciones de tipo, ancho y espesor de los materiales, han sido utilizadas para analizar el efecto de la longitud de traslape, tipo y espesor de la película de adhesivo en la resistencia, así como modo de falla (por cedencia global o deformación a cortante).

Como puede notarse, la soldadura y uniones por adhesivos tienen variables similares como el tipo de material que unirá las juntas (sea adhesivo o soldadura), geometría de la junta, ciclo térmico, limpieza de junta, etc. En ambos casos, la respuesta esperada y valor por optimizar es la resistencia de la junta. Sin embargo, existen diferencias significativas entre ambos procesos, por ejemplo, la soldadura se considera un proceso donde la unión es permanente, en el caso de las uniones por adhesivos no lo es.

Las uniones por soldadura pueden operar a elevadas temperaturas (sin sobrepasar la temperatura crítica), mientras que las uniones por adhesivos por lo general no pueden operar a temperaturas mayores a la de su transición vítrea (T_g). Por último, las uniones por soldadura generan un cambio metalúrgico al formarse la soldadura (granos columnares), la zona afectada por el calor (microestructuras aciculares) y zona del metal base con la microestructura original de la aleación. Por el contrario, las uniones de adhesivos no generan cambios metalúrgicos y la adhesión está dominada por fenómenos electrostáticos, superficiales y humectabilidad denominados como teorías de adhesión [9] [10] [11].

En la actualidad, las tendencias de reducción de peso en carrocerías y mitigación de las emisiones de CO_2 que contaminan el medio ambiente han generado esfuerzos de ingeniería para desarrollo de procesos de soldadura, adhesivos y pernos. En el tema de soldadura, Oi y Murayama [12] presentaron las tendencias en innovación y desarrollo de la empresa JFE Steel Corporation mediante el reporte técnico No. 20/2015. En dicho reporte presentaron los desarrollos empleados para unir aceros delgados de ultra alta resistencia (USS) que se enfocan en soldadura por puntos mediante los procesos de “Soldadura por puntos inteligente” y “Soldadura por puntos pulsada”. También, se explica que, en los procesos para soldadura automotriz, tuberías y vías

férreas, han mejorado la calidad (reducción de variaciones) de cordón, penetración y resistencia mediante el empleo de brazos robóticos.

Para ahorrar peso, en los vehículos se emplean materiales con un equilibrio entre resistencia y peso ligero. Las siluetas para conformado de metales utilizadas en la industria automotriz son un ejemplo de partes que integran componentes automotrices. Para reducir peso, se está promoviendo el uso de siluetas a medida (combinación de propiedades mecánicas y espesor de material).

Zadpoor y colaboradores [13] definieron una pieza semiacabada que consta de al menos dos hojas individuales (diferentes propiedades mecánicas, espesores o recubrimientos) soldadas (soldadura por láser, fricción, haz de electrones o soldadura por inducción) antes del proceso de conformado. Esto también se menciona en el *Manual de fabricación y diseño en silueta soldado a medida* [14], donde son mostrados algunos ejemplos de componentes automotrices manufacturados con siluetas a medida. Estos componentes incluyen el refuerzo de parachoques, riel del marco frontal, interior de la puerta trasera y bandeja del piso, entre otros.

Con base en los trabajos de Anawa y Olabi [15] existen varios factores que deben considerarse cuando se sueldan metales diferentes. Estos factores incluyen la migración de carbono de la aleación con mayor contenido de carbono al acero de carbono relativamente más bajo, diferencias en los coeficientes de expansión térmica y dificultad para ejecutar el tratamiento térmico posterior a la soldadura, entre otros. Petrie [10], Ebnesajjad y Landrock [11] ofrecieron alternativas de pegado adhesivo que incluyen pegar materiales diferentes (metales, gomas, plásticos, materiales espumados, telas, madera, cerámica, etc.), excelente resistencia a la fatiga, variaciones de la humedad, absorción de impactos y minimización de la corrosión galvánica, entre otros.

Debido a tales beneficios, el uso de adhesivos está aumentando en varias industrias y en algunos casos, y está reemplazando la soldadura por puntos o remaches. Da Silva y colaboradores [9] presentaron ejemplos de adhesivos de diferentes materiales en varias industrias tales como la automotriz, marítima, aeronáutica y aeroespacial. Por otro lado, nuestro grupo de investigación [16] ha mencionado recientemente las aplicaciones no exploradas de la unión de adhesivos en estructuras para vehículos pequeños (acero al carbono a plástico o espumas) y vehículos militares (enlace de acero balístico de alta resistencia a estructura de acero al carbono).

El siguiente capítulo tiene por objetivo presentar algunos desarrollos para la mejora de dos procesos de unión: soldadura y adhesivos. En el caso de la soldadura, se presentan los procesos de automatización y optimización estadística generados por miembros del grupo de investigación como autores. Por otro lado, se examinan algunas aplicaciones las uniones adhesivas utilizadas para reemplazar otros procesos de unión como soldadura o remaches, así como análisis de esfuerzos en juntas a traslape simple. Lo anterior, con la finalidad de explicar algunos mecanismos de falla de las juntas útiles para diseño.

2. Soldadura por arco

2.1. Automatización del proceso de soldadura

Como se mencionó en la introducción, una de las tendencias principales en tecnologías de unión consiste en automatizar el proceso. Lo anterior, para reducir la variabilidad (en la resistencia mecánica y sanidad) que pueden introducir las variables esenciales y suplementarias. Para esto, se diseñan e integran celdas de manufactura para soldadura que incluyen como mínimo: brazo robótico, máquina de soldar (GTAW, FCAW, GMAW, CMT, LBW, etc.), extractor de humos (cuando aplique por ejemplo en FCAW), mamparas de protección y posicionador. La figura 3 ilustra una celda de manufactura para soldadura de transferencia de metal frío o *Cold Metal Transfer* (CMT).



Figura 3. Fotografías que muestran: a) celda robotizada para proceso de soldadura CMT®, b) acercamiento de la antorcha, posicionador y mampara, c) equipo de soldadura CMT® y fuente de potencia, d) vista de mamparas protectoras, y e) ejemplo de cordones depositados.

Fotografías cortesía de CIDESI Sede Estado de Nuevo León

Por lo general, las celdas se consideran flexibles ya que pueden incrementar de tamaño y/o capacidad del proceso al introducir un robot con más capacidad de carga o carrera. Otros procesos de soldadura, como arco sumergido (SAW) por lo general son automatizados, ver figura 4 a) donde se muestra un sistema automatizado de soldadura SAW con capacidad de soldar longitudes > 5 m. Este sistema posee tres boquillas para alambres metálicos y dispensador de fundente (figura 4 b) que le permiten incrementar la cantidad de metal depositado en menor tiempo. Finalmente, la figura 4 c) muestra el cordón de soldadura solidificado una vez que se ha removido la escoria.

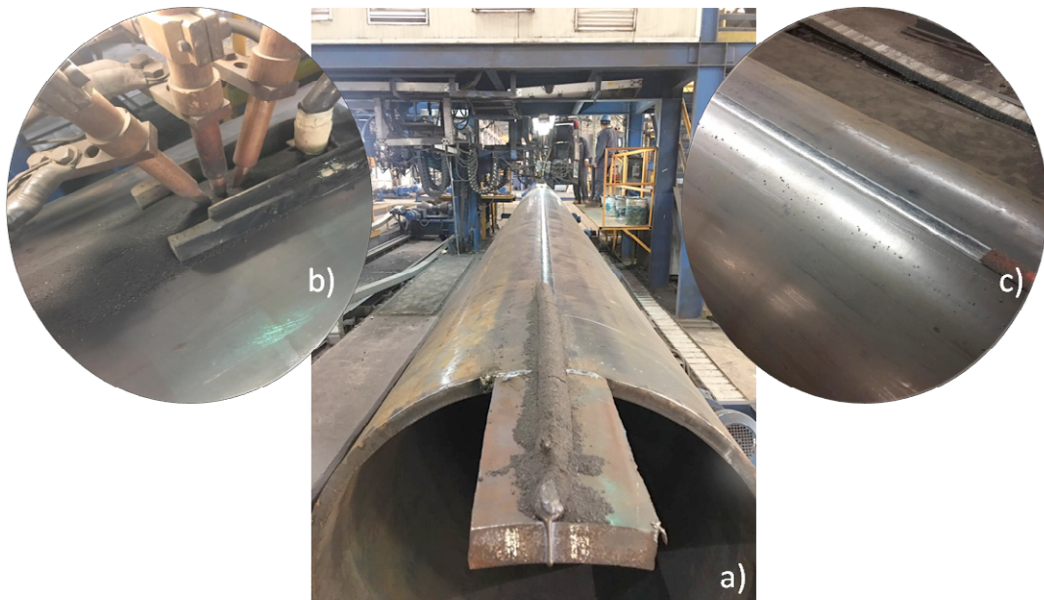


Figura 4. Fotografías que ilustran: a) salida de tubo API X52 (0.500 plg. de espesor y 40 plg. de diámetro) de celda de soldadura SAW mecanizada, b) acercamiento a los porta-alambres y dispensador de fundente, y c) cordón final. Fotografías cortesía de TUBACERO planta Pánuco

La diferencia principal entre el proceso mecanizado y robotizado radica en los grados de libertad. El proceso mecanizado puede tener uno o dos grados de libertad, ya que puede moverse longitudinal y transversalmente limitando su acción a la deposición del cordón. Lo anterior es adecuado para componentes como tubería, estructuras y algunas partes de recipientes a presión. Sin embargo, existen otros requerimientos como la reparación de álabes de turbinas que requieren una deposición más focalizada para reponer partes desgastadas o despostilladas. Para este tipo de reparaciones, el mecanizado queda limitado y requiere la mano del operador calificado.

La limitación del proceso mecanizado puede ser superada mediante la robotización de este mediante una celda de manufactura como la mostrada en figura 3, la cual puede proporcionar al menos seis grados de libertad y generar mediante programas trayectorias más complejas. Por lo tanto, puede generar las posiciones básicas de soldadura a tope, filete, soldadura de acumulación, enmantequillado, etc. La figura 5 muestra algunos ejemplos de soldadura de acumulación realizada con la celda mostrada en Figura 3. La soldadura de acumulación (alambre ER70S6) se depositó sobre una placa de acero ASTM A36 de 25×10×300 mm, llegando a tener una altura de 30 mm, aproximadamente (ver figura 5 a). Las figuras 5 b) y 5 c) muestran depósitos con 100 mm de altura en placas de 300 y 150 mm de longitud, respectivamente.

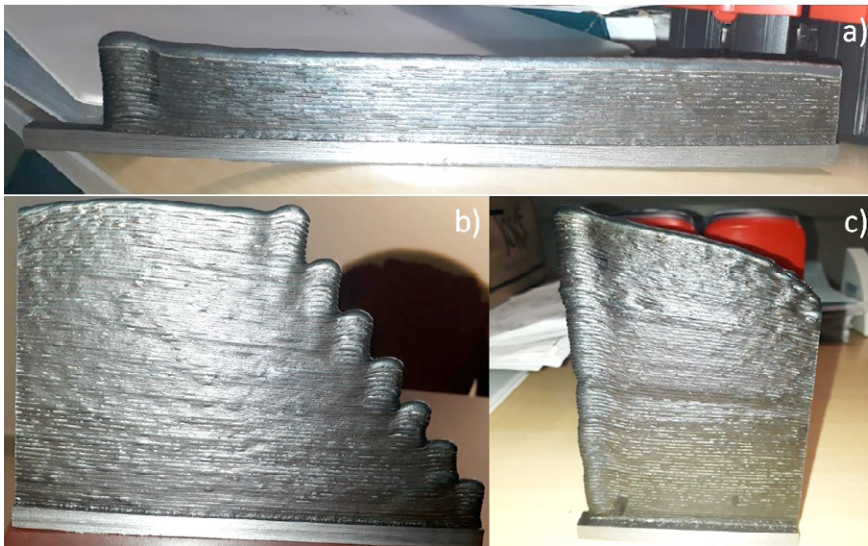


Figura 5. Imágenes que muestran secciones de soldadura de acumulación con diferente altura: a) 30 mm, b) 100 mm en placa de 300 mm de longitud, y c) 100 mm en placa de 150 mm de longitud. Fotografías cortesía de CIDESI Sede Nuevo León

Además, el proceso de soldadura robotizado puede ser utilizado para la fabricación de piezas mediante deposición continua y dados los grados de libertad que posee, el brazo puede girar mientras la pieza está fija o generar diversas trayectorias útiles para la metalurgia de la pieza. El procedimiento para la generación de pieza por soldadura se esquematiza en figura 6. El primer paso consiste en simular las trayectorias que seguirá el brazo robotizado. Dichas trayectorias generan un código que se traduce en movimiento del brazo robótico. Las trayectorias pueden ser generadas mediante programación manual o algún programa como el Sprutcam®, ver figura 6 a). Como segundo paso, se programan los parámetros de soldadura (variables esenciales) como corriente eléctrica, voltaje del arco, velocidad de alimentación del alambre, etc., ver figura 6 b).

El tercer paso (figura 6 c) consiste en colocar la pieza sobre el posicionador de la celda teniendo en cuenta la preparación, limpieza, apertura de raíz, etc., requerida por el procedimiento específico de soldadura (WPS). Una vez que se han realizado los depósitos sobre la superficie de la pieza (figura 6 d), se procede a realizar una inspección visual en búsqueda de poros o algún defecto de soldadura. Dicha inspección, puede incluir pruebas no destructivas volumétricas (ultrasonido o rayos X) o superficiales (partículas magnéticas o líquidos penetrantes). El cuarto paso consiste en la programación de trayectorias de maquinado por medio de programa CAM (Mastercam®) con la finalidad de obtener el acabado y dimensiones finales de la pieza, ver figura 6 e). El quinto paso es introducir la pieza soldada dentro del equipo de control numérico para obtener la pieza final (figura 6 f). Por último, la pieza maquinada (figura 6 g) pasa a la inspección dimensional (figura 6 h) y de ser necesario a inspección no destructiva nuevamente.

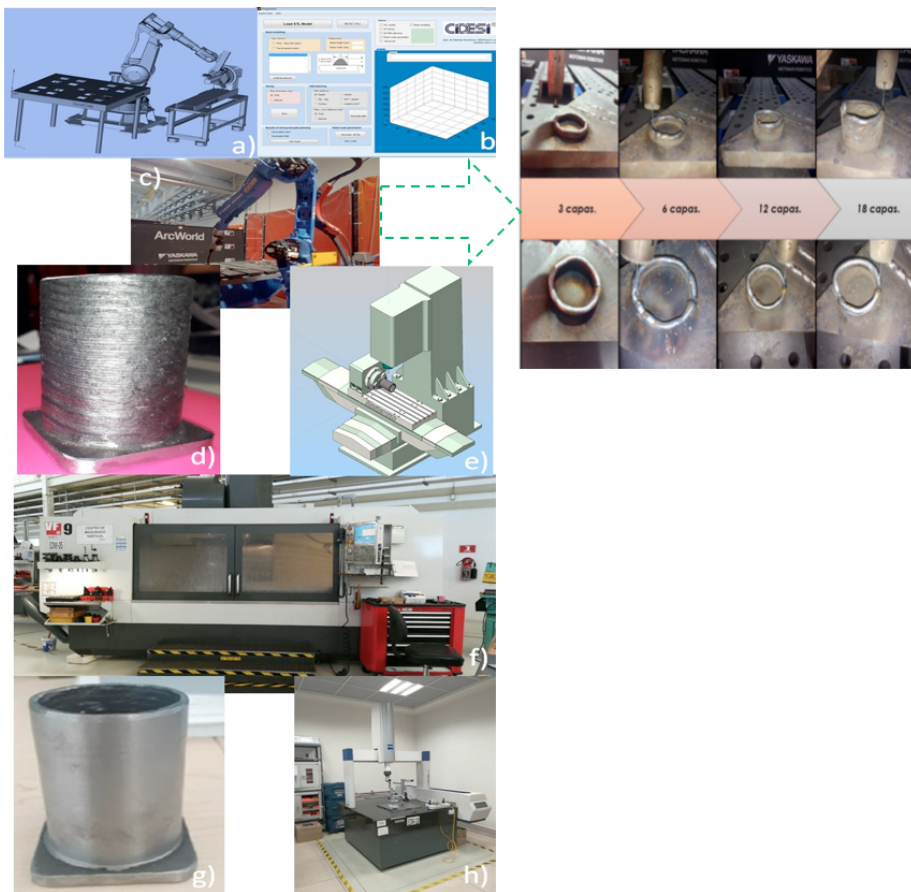


Figura 6. Imágenes que indican: a) modelación, b) parametrización, c) soldadura con celda de manufactura, d) pieza soldada, e) modelación para maquinado, f) maquinado, g) parte final, y h) medición de pieza construida a base de acumulación de soldadura. Fotografías cortesía de CIDESI Sede Nuevo León y Estado de México

2.2. Optimización del proceso de soldadura

La ventaja principal de los procesos de soldadura mecanizados es que pueden ser optimizados mediante el control de las variables de proceso. Lo anterior es útil para reducir la variabilidad del proceso, obtener una respuesta deseada (resistencia mecánica, sanidad, altura de cordón, ancho de cordón, microestructura) así como reducir costos debido a retrabajos, desperdicio de material (ya que el impacto de las variables solo es cualitativo) y consumo de energía.

Las técnicas de optimización estadística empleadas para el proceso de soldadura son: los diseños de experimentos (completos o fraccionados), superficie de respuesta, Taguchi, Shainin, algoritmo de recocido simulado y redes neuronales. En general, la optimización requiere esfuerzos y tiempo de operadores, paro de máquina, aseguramiento de calidad de equipos de medición y preparación de cupones de prueba. Uno de los procesos de manufactura donde se ha generado gran cantidad de trabajos científicos para optimización, es la soldadura.

Cruz y colaboradores [17] señalan en su trabajo que para el caso de la soldadura pueden notarse tres tendencias de optimización que han sido empleadas (Taguchi, diseño experimental, superficie de respuesta y algoritmos genéticos-redes neuronales). Adicionalmente, dicho proceso fue el que mostró la mayor cantidad de métodos de optimización empleados en la reducción de consumo de energía y generación de la mayor resistencia mecánica. Lo anterior, debido al impacto económico generado debido a la reducción de costos.

Por lo general, la técnica estadística se selecciona con base en la experiencia del experto en estadística. Los diseños de experimentos completos o fraccionados se utilizan cuando se optimiza una respuesta geométrica (altura y ancho de cordón de soldadura). Además, las otras técnicas como Taguchi y superficie de respuesta se utilizan cuando se optimizan respuestas como la resistencia máxima a la tensión.

Un ejemplo de optimización para el proceso de soldadura GTAW utilizando superficie de respuesta fue publicado por Cruz y colaboradores [18] [19]. Utilizando estas publicaciones, primero se procede a identificar la fuente de las posibles variaciones del proceso de soldadura GTAW (ver figura 7). Es adecuado utilizar literatura técnica y científica disponible, en este caso dado que el proceso es GTAW y una aplicación aeroespacial es deseable, consultaron la norma AWS D17.1/D17.1M [20] para la identificación de variables esenciales. Por el contrario, si hubiese sido una aplicación totalmente estructural, aplicaría el código AWS D1.9/D1.9M [21].

De la figura 7 se desprenden las variables que se pretenden optimizar, estas pueden ser recopiladas de históricos de planta o bien de procedimientos de soldadura documentados. Así, es posible determinar qué rango puede ser utilizado, el cual por lo general es el que presenta mejor estabilidad en las gráficas de promedios y rangos o bien el que siempre se encuentra dentro de especificaciones.

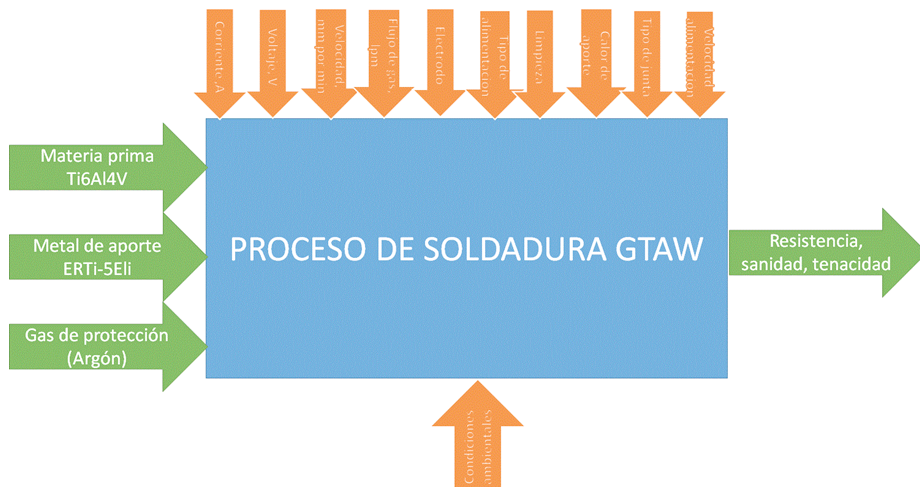


Figura 7. Fuentes de variación del proceso GTAW [18]

También pueden utilizarse los parámetros que generen las mejores propiedades mecánicas de la unión soldada, las cuales son de suma importancia debido a que, a partir de la curva esfuerzo-deformación se puede obtener información de propiedades tales como tenacidad y rigidez. Lo deseable es que la resistencia máxima a la tensión sea, al menos, la del material base [22].

Sin embargo, esto no impide evaluar otras propiedades como el nivel de desplazamiento bajo la gráfica esfuerzo-desplazamiento. Cabe mencionar que en las uniones soldadas en aceros estructurales existen tres zonas microestructurales generadas por el proceso térmico. La zona de soldadura que por lo general está formada por granos ferríticos columnares y ferrita tipo Widmanstatten, la zona afectada por el calor (ZAC), está compuesta por microestructuras heterogéneas de granos ferríticos tipo bloque, acicular, aliotromórfica y grano fino, mientras que la zona del metal base tiene una matriz ferrítica que contiene una segunda fase como la perlita.

Lo anterior genera tasas de deformación diferentes en cada zona microestructural que da como resultado cambios en el esfuerzo a la fluencia del material. Por lo tanto, es normal que no sea empleado el extensómetro y la evaluación queda limitada

al esfuerzo máximo a la tensión y cualitativamente al desplazamiento generado y registrado en la gráfica. Si bien, la ductilidad es evaluada por pruebas de doblez debido a que la presencia de discontinuidades dentro de la matriz metálica podría generar la formación de una grieta, que afecta la curva esfuerzo-desplazamiento de la unión soldada. En este sentido, la figura 8 muestra tres tipos de juntas con tres valores de calor de aporte de acuerdo con la ecuación 1 y su impacto sobre la resistencia mecánica, sanidad y área bajo la curva esfuerzo-desplazamiento.

$$(Q = \frac{V \times A \times 60}{\text{Velocidad}}) \quad \text{Ec. 1}$$

La figura 8 a) muestra la gráfica esfuerzo-desplazamiento para una unión de la aleación de titanio Ti6Al4V manufacturada por soldadura GTAW ($Q = 0.55 \text{ kJ mm}^{-1}$) que forma una línea recta sugiriendo que el material no alcanzó a llegar a su punto de fluencia y generando un esfuerzo máximo a la tensión de 800 MPa debido a faltas de fusión (ver figuras 8 b) y 8 c) que limitaron la deformación plástica de la unión. Por otro lado, la figura 8 d) muestra la curva esfuerzo-desplazamiento para una unión de una aleación de titanio Ti6Al4V obtenida por soldadura GTAW ($Q = 0.75 \text{ kJ mm}^{-1}$) donde la unión sobrepasa el rango elástico y aparece una inflexión que se prolonga generando un esfuerzo máximo de 1200 MPa, así como una sanidad adecuada (figuras 8 e) y 8 f). Por último, la muestra con $Q = 0.95 \text{ kJ mm}^{-1}$ (figura 8 g) generó esfuerzos desde 950 a 1100 MPa debido a contaminación de oxígeno (zonas azules de figura 8 h) que genera fragilidad a pesar de tener una sanidad adecuada (figura 8 i).

El valor mínimo de resistencia máxima a la tensión para la aleación Ti6Al4V es de 850 MPa [23] por lo tanto, solo las uniones de $Q = 0.75$ y 0.95 kJ mm^{-1} cumplen con el mínimo establecido. Sin embargo, la mejor opción dado que presentó un mejor comportamiento y menor variabilidad fue la unión de $Q = 0.75 \text{ kJ mm}^{-1}$ [19]. Los detalles experimentales se encuentran en referencias [19] [18]. Es necesario mencionar que las variables analizadas fueron la corriente, voltaje y velocidad de soldadura ya que se consideraban como variables esenciales.

La figura 9 muestra una superficie de respuesta para dos parámetros: velocidad de soldadura (mm min^{-1}) y voltaje (V) con respuesta que es la tenacidad (medida con la prueba Charpy de acuerdo con ASTM E23 [7]). Con base en el modelo estadístico, la flecha negra apunta a la zona donde la combinación de voltaje (10 V) y velocidad (100 mm min^{-1}) con 131 A de corriente, generan la mayor tenacidad en J. Una vez que el modelo está terminado, pueden generarse corridas de validación para confirmarlo y programar los parámetros (proceso mecanizado o robotizado) para generar los parámetros con nivel de confianza del 95 %.

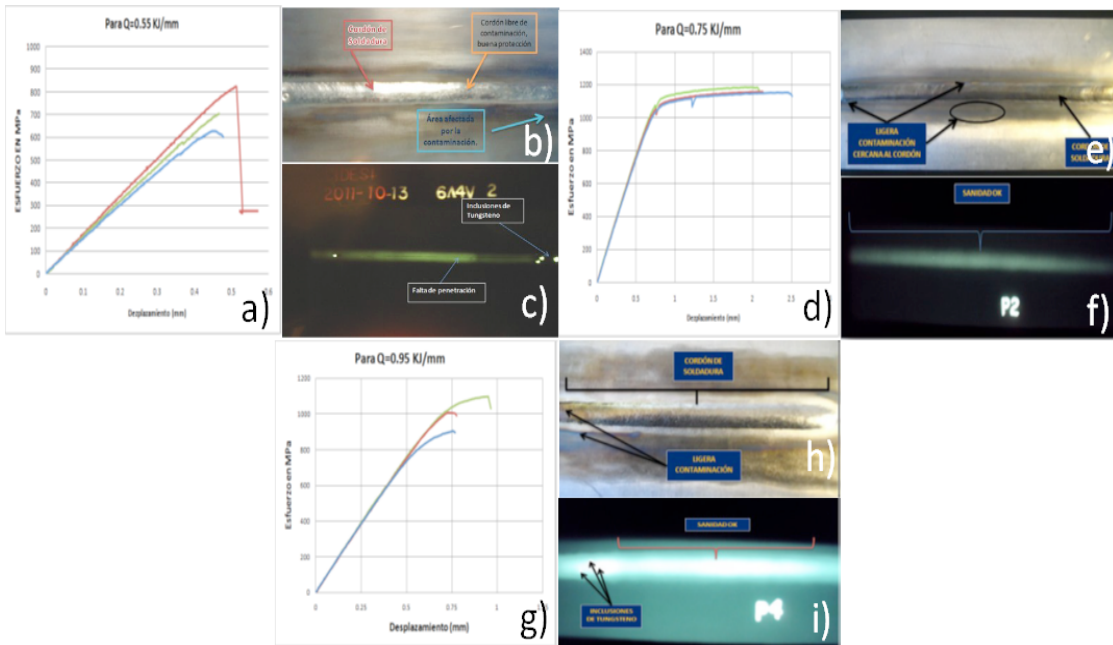


Figura 8. Comparación del proceso de soldadura GTAW con diferentes valores de calor de aporte [18]

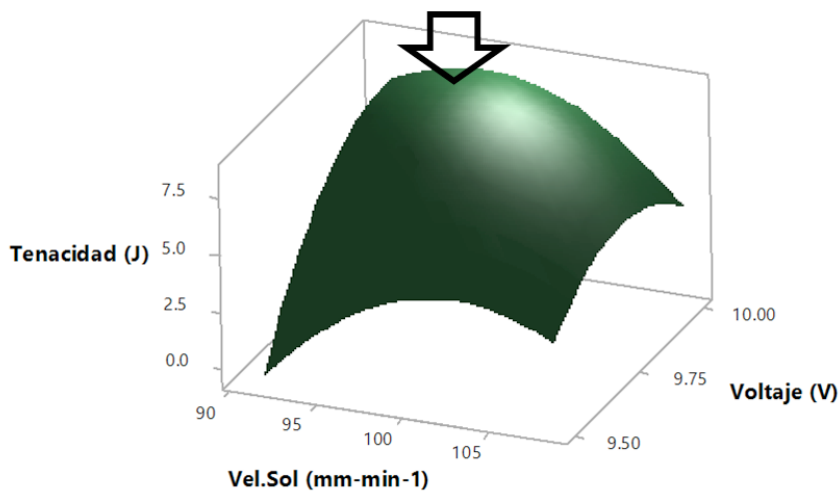


Figura 9. Gráfica de superficie de velocidad de soldadura y voltaje con 131 A de corriente [18]

Un proceso similar, pero utilizando un brazo robótico se encuentra en el trabajo de Rivera y Segura [24] donde emplearon la metodología de Taguchi y superficie de respuesta para predecir la geometría y número de capas de los cordones de soldadura robotizada CMT con alambre de ER70S-6. La figura 10 ilustra el proceso de optimiza-

ción que consiste en el empleo de las variables esenciales del proceso de soldadura (voltaje, corriente, velocidad del robot, flujo de gas, etc.) mediante un Taguchi L⁵ (cinco niveles) desde un nivel bajo hasta uno alto. El procesamiento de datos generó 25 corridas experimentales cuya respuesta es la geometría del cordón (perfil, ancho y altura). El tratamiento de datos se generó mediante dos modelos diferentes: regresión lineal para el ancho y alto del cordón, mientras el perfil con una función senoidal. Los resultados comparados contra las normas AWS sugieren que el mejor perfil es de 2.56 mm de altura y 12.36 mm de ancho.

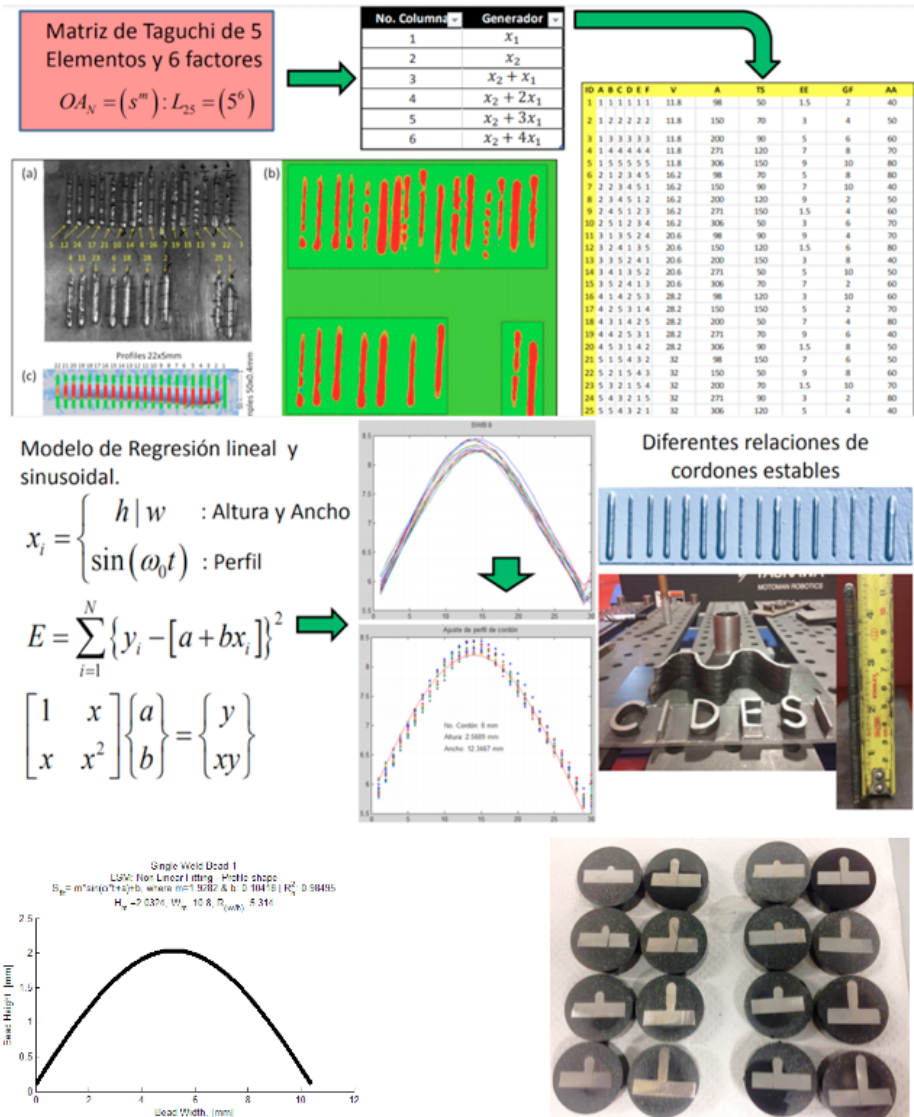


Figura 10. Proceso de optimización mediante Taguchi para soldadura robotizada CMT con alambre ER70S-6 [24]

La soldadura robotizada es un proceso que genera diversos estudios para optimizar una unión soldada. En ese sentido, Guzmán y colaboradores [25] estudiaron el efecto del movimiento de la antorcha sobre la microestructura, resistencia a la tracción, resistencia al impacto y fractura en uniones soldadas robotizadas mediante un diseño experimental que involucró diversas velocidades de soldadura, voltajes y corrientes, resultando dos condiciones de soldadura: A y B. Los resultados indicaron que los movimientos lineales, sinusoidales y circulares favorecieron un aumento del ancho de la ZAC, así como un ligero aumento en la resistencia mecánica acompañado de un endurecimiento en comparación con un movimiento triangular. Este último favoreció una energía de impacto más grande en la ZAC con menos ancho, que contiene ferrita de grano grueso debido a la menor resistencia máxima a la tracción y dureza Vickers.

Un movimiento circular generó el mayor nivel de endurecimiento y la menor energía absorbida en la ZAC, como consecuencia de un aumento en el límite elástico relacionado con las agujas finas de ferrita acicular. Por otro lado, un movimiento lineal (calor de aporte 0.599 kJ mm^{-1} , 1.05 hz de frecuencia), favoreció el mayor ancho de la ZAC en comparación con los otros, debido a la acumulación de calor a lo largo de la línea de fusión de la unión soldada. El endurecimiento y pérdida de tenacidad se evaluaron a través de un análisis fractográfico indicando fracturas mixtas compuestas principalmente por fractura frágil mediante clivaje transgranular con facetas que contienen patrones de ríos bien definidos. La figura 11 muestra el efecto de algunos parámetros en la resistencia máxima a la tensión (figura 11 a) y tamaño de la ZAC (figura 11 b).

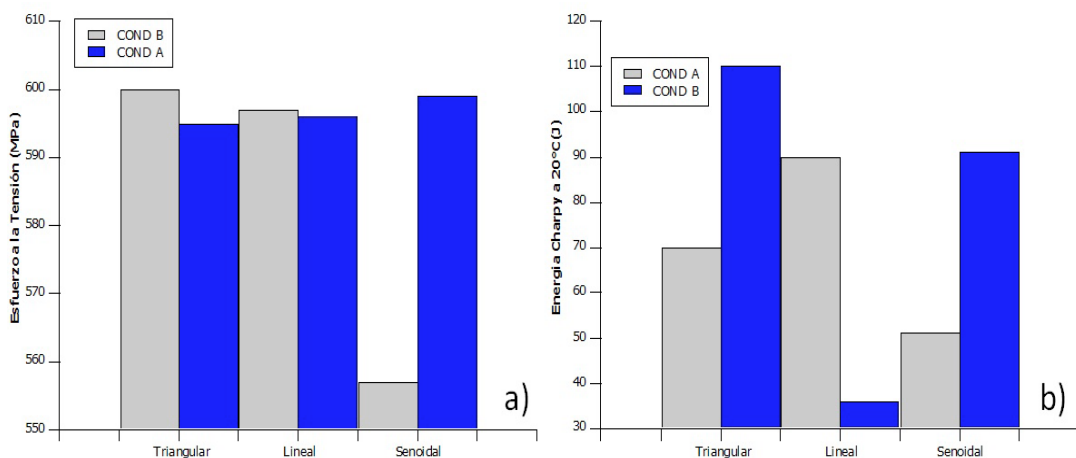


Figura 11. Efectos de los parámetros para condición A = Calor de aporte 0.714 kJ mm^{-1} , 1.28 hz de frecuencia, y condición B = Calor de aporte 0.599 kJ mm^{-1} , 1.05 hz de frecuencia, para soldadura GMAW robotizada en uniones soldadas de acero ASTM A36: a) esfuerzo máximo de tensión y b) tamaño de la ZAC [25]

3. Uniones con adhesivos

3.1. Aplicaciones de adhesivos en partes estructurales

Las uniones adhesivas son una alternativa a los métodos mecánicos tradicionales de unión de materiales, tales como clavos, remaches, soldadura, tornillos, etc. Sin embargo, para la generación de la adhesión ocurren fenómenos complejos donde se involucran fuerzas electrostáticas y mecánicas generadas entre el adhesivo y superficie de los sustratos por adherir. Para entender correctamente el fenómeno de adhesión, se requiere análisis desde el punto de vista fisicoquímico del adhesivo, fisicoquímico de los sustratos, geometría de la unión, e interacción de la carga aplicada en la unión.

Existe una gran variedad de adhesivos, que se clasifican dependiendo de su resistencia mecánica y composición química. La selección del adhesivo depende, en gran medida, de la aplicación requerida. Por ejemplo, los epóxicos son adhesivos utilizados en aplicaciones donde se demanda una resistencia mecánica > 13.73 MPa (2000 psi) hasta 200 °C, estos tienen una consistencia pastosa y requieren de temperatura (70 a 200 °C) para su curado y alcance sus propiedades. Lo antes expuesto, los vuelve muy apropiados para ensambles con tiempos de unión de 15 min a 200 °C y 3 h a 70 °C. Por otro lado, los adhesivos con base en cianoacrilato tienen un curado instantáneo (30 a 60 s) y debido a que su viscosidad oscila entre 10 a $20\ 000$ Cp son adecuados para procesos automatizados y ensamble. Los adhesivos cianoacrilatos también tienen resistencias > 13.73 MPa hasta 100 °C.

Los adhesivos recientemente se han aplicado en sustitución de remaches o soldadura en componentes que van desde condecoraciones, tubería de fibra de vidrio, volantes y carrocerías de partes ferroviarias (Modutram). Las figuras 12 a 15 muestran ejemplos de componentes unidos por el adhesivo MP55420 de la empresa American Adhesive Systems Incorporated (ASI). Los sustratos involucrados en el proceso de adhesión van desde vidrio-acero inoxidable, plástico-piel, fibra de vidrio-fibra de vidrio y acero al carbono-plástico.

La industria automotriz ha estado sujeta a fuertes regulaciones de orden ambiental que buscan disminuir la emisión de CO_2 , como la ley CAFE (Corporate Average Fuel Economy) [26]. Debido a que uno de los ejes principales de esta regulación está relacionada con la reducción de peso, dicho eje está siendo abordado por los científicos y tecnólogos incorporando al automóvil estructuras compuestas de materiales

disímiles, donde por lo general, uno es delgado y de alta resistencia, mientras que el otro tiene mayor espesor y resistencia menor [27]. Una de las tecnologías para unir esta combinación de materiales disímiles es la de adhesivos [28] [29] [30] [31].



Figura 12. Unión adhesiva en medallas de acero a pin plástico Cortesía de ASI®.



Figura 13. Unión adhesiva en volantes de plástico-piel sintética Cortesía de ASI®.



Figura 14. Unión adhesiva en tubería de fibra de vidrio Cortesía de ASI®.



Figura 15. Unión adhesiva en carrocería metálica Cortesía de ASI®.

3.2. Análisis de uniones adhesivas

La adhesión es un fenómeno complejo y depende de la capacidad del adhesivo de introducirse dentro de la topografía de la superficie del adherendo, difundirse a través de los pequeños huecos generados, picos y valles derivados de la topografía del sustrato que se oponen entre sí cuando ocurre un desplazamiento, y cargas electrostáticas que pudieran generarse entre adhesivo y sustrato. Por lo tanto, existen teorías de “adhesión” que han sido expuestas por varios autores [32] [33] [34] [35] que son utilizadas para explicar el fenómeno, las más aceptadas a la fecha son las siguientes:

- Adsorción
- Difusión
- Mecánica
- Electroestática

Las uniones adhesivas tienen modos de falla bien definidos relacionados con la forma en que se desprenden los adherendos. El modo de falla adhesivo está relacionado con una débil atracción molecular entre el adhesivo y superficie de contacto. Por lo general, ocurre cuando se forma una capa de debilidad (generada por aceite, polvo o humedad), que evita la adhesión. La falla cohesiva ocurre cuando la grieta se propaga a través del adhesivo.

En el caso de combinación de falla cohesiva-adhesiva, una parte de la película de adhesivo falla cohesivamente, mientras otra en forma adhesiva. Lo anterior ocurre en uniones disímiles debido al estado de esfuerzos y desajuste de coeficiente de expansión térmica. También puede ser atribuido a contaminación, sin embargo, Adams y colaboradores [36], con base en estudios de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), proponen que la falla puede ser considerada como cohesiva, ya que aún permanece una capa muy pequeña (del orden de nanómetros) de adhesivo en la superficie del adherendo.

Por último, puede ocurrir la falla del adherendo, cuando uno de los adherendos de la unión se fractura al exceder sus propiedades mecánicas (por lo general ocurre en láminas de acero suave con espesor < 0.5 mm). En el caso de materiales compuestos, la falla puede ser interlaminar, que se genera cuando se desprende una de las capas que compone el laminado. En la figura 16 se muestran dichos tipos de falla.

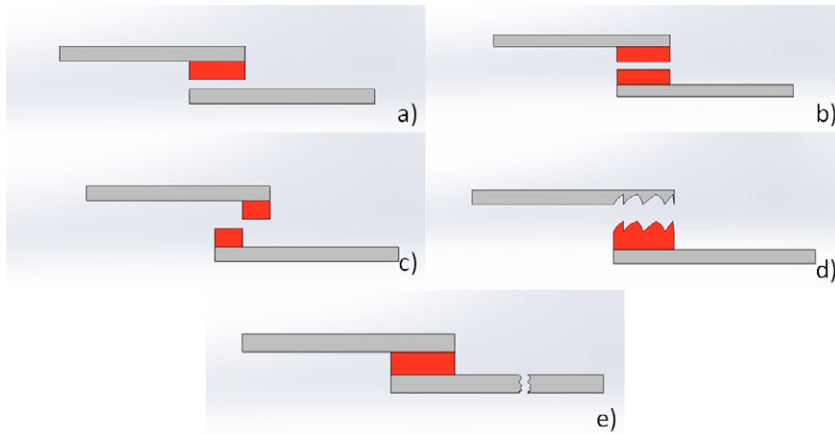


Figura 16. Esquemas de modos de falla en uniones adhesivas: a) adhesiva, b) cohesiva, c) cohesiva-adhesiva, d) interlaminar (materiales compuestos), y e) fractura del adherendo

Típicamente, las uniones adhesivas se analizan bajo el modelo de Goland y Reisner [37], y trabajos de Hart [38], Adams y Peppiat [39] [40]. Los trabajos de Goland y Reissner son modelos analíticos elástico lineales que calculan la carga cortante y normal de las uniones adhesivas. En dichos trabajos se concluye que la mayor concentración de esfuerzos ocurre en las aristas de la junta debido a esfuerzos normales. La figura 17 muestra un ejemplo de modelo matemático presentado por Cooper y Sawyer [41].

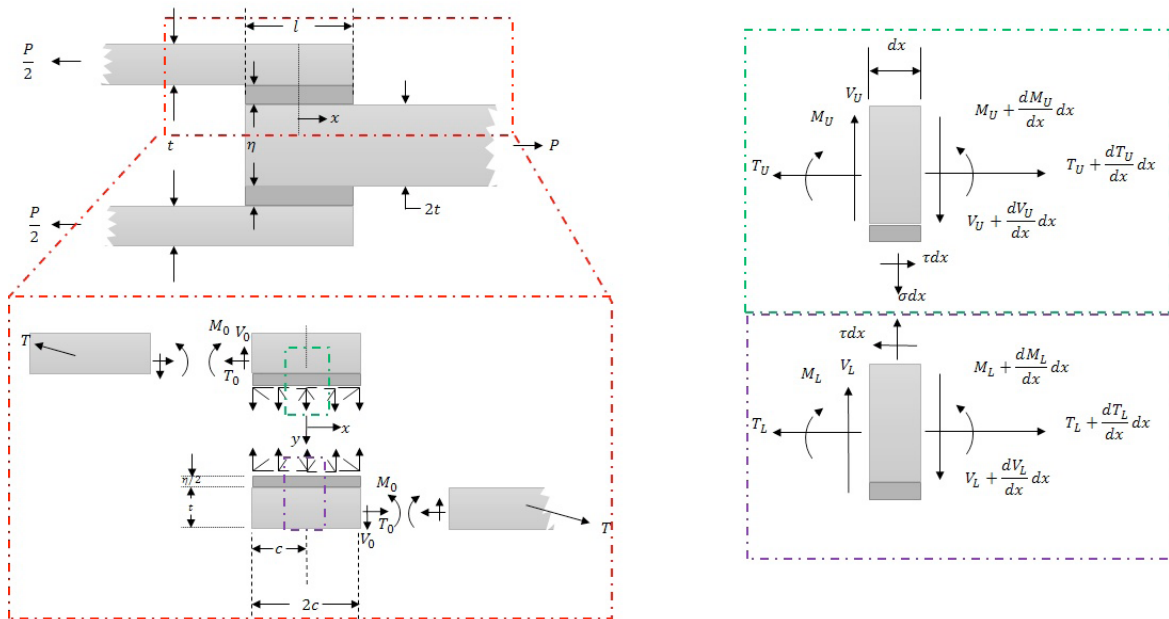


Figura 17. Análisis de esfuerzos para unión de traslape doble [41]

Las ecuaciones 2 y 3 expresan la relación entre el esfuerzo de corte y el normal en una unión con traslape doble.

$$\frac{\tau}{\tau_{av}} = \frac{1}{4+3\xi} \left[(1+3k) \frac{\delta}{\sinh\delta} \cosh\left(\frac{\delta x}{c}\right) + 3(1-k+\xi) \right] \quad \text{Ec. 2}$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_{app}} = \left(\frac{t}{c}\right)^2 \frac{1}{\Delta} \left[\left(\frac{r_1 \lambda^{2k}}{2} + k \lambda \operatorname{sen} \lambda \operatorname{sen} \lambda\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\lambda x}{c}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\lambda x}{c}\right) + \left(\frac{r_2 \lambda^{2k}}{2} + k \lambda \operatorname{cosh} \lambda \operatorname{cos} \lambda\right) \operatorname{cosh}\left(\frac{\lambda x}{c}\right) \operatorname{cosh}\left(\frac{\lambda x}{c}\right) \right] \quad \text{Ec. 3}$$

Para el análisis en el rango plástico, así como para predicciones de falla se han generado modelos de falla (basados en elementos finitos) como los propuestos por Karachalios y colaboradores [42] [43], Banea y colaboradores [44], y Akhavan y colaboradores [45]. Los modelos de Karachalios [42] propuestos para juntas balanceadas (adherendos con mismas propiedades y espesor), sugieren que para longitudes de traslape cortas (< 25 mm), la falla está dominada por la cedencia global de la película de adhesivo, ver ecuación 4.

$$P_{GY} = \tau_y b l \quad \text{Ec. 4}$$

Donde P_{GY} es la carga de falla del adhesivo debido a la cedencia global, τ_y es el límite elástico del adhesivo, b es el ancho de junta y l es la longitud de traslape). Por otro lado, si el adhesivo es frágil, dicha propuesta solo aplica a traslapes cortos y en estos casos la falla está dominada por las deformaciones al cortante.

La propuesta de Banea y colaboradores [44] se enfoca en materiales disímiles (acero de alta resistencia-laminado de fibra de carbono y aluminio-laminado de fibra de carbono) unidos con poliuretano rígido (módulo de Young $E = 2.53$ GPa). De forma similar a Karachalios y colaboradores [42], longitudes de traslape cortas (< 25 mm) favorece la falla dominada por la cedencia global de la película de adhesivo. En el caso de uniones adhesivas disímiles, Her [46] propuso que los esfuerzos de cortante son mayores en el extremo libre de la región adhesiva cerca del adherendo con mayor resistencia y más delgado.

Un análisis (espesor y propiedades) de uniones disímiles fue realizado por Cruz [47] para uniones disímiles de un acero de doble fase (lámina de 2.9 mm de espesor cuya microestructura es de matriz ferrítica con 5 a 15 % de martensita)-aluminio (6061 T6

de 3.9 mm de espesor) unidas con diferentes tipos de adhesivos. Los adhesivos empleados fueron: epoxi estructural de un componente (Betamate 120), sistema epoxi de dos componentes (DC-80 Lord) y componente de metilo de dos componentes metacrilato (MP55420 ASI).

El adhesivo epoxi Betamate 120 es pasta de un componente con aluminio como relleno, densidad de $1,14 \text{ g m}^{-3}$ y viscosidad de 50 Pa s. El adhesivo DC-80 es de dos componentes que consta de resina y endurecedor. La resina es una pasta que consta de 90 a 95 % resina epoxi con densidad de 1.21 g m^{-3} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 a 5 % dióxido de titanio y 0.1 a 0.9 % óxido de silicio. Además, el endurecedor (densidad de 1.01 g m^{-3} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) consiste en 85 a 90 % resina poliamida, 1 a 5 % compuesto de amina, 0.1 a 0.9 % óxido de silicio y 0.1 a 0.9 % resina epoxi. Finalmente, el adhesivo MP55420 es de metacrilato de dos componentes, que consiste en resina y activador con viscosidades de 130 y 50 Pa s a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

En la figura 18 a) se muestran los esfuerzos normales (43.64 MPa) generados a través de la película de adhesivo DC-80 al aplicar una carga del 80% de la máxima. Estos esfuerzos se concentran en la arista de la junta (ver recuadro amarillo) y distribuyen su intensidad a lo largo de la película de adhesivo. En ambos casos, los valores están cerca de los máximos que el adhesivo soporta [48], lo que sugiere que para esta combinación de espesores-adhesivo, la falla ocurrirá por cedencia global del adhesivo y/o sobrepasar los límites de la elongación del material (figura 18 b).

Por último, la figura 18 c) reveló que el adhesivo DC-80 mostró un pico de esfuerzo del 110 % en la arista en comparación con el centro de la junta, donde el esfuerzo es cero. Cabe mencionar que a una distancia de 5 a 10 % de traslape, ocurre un decremento del esfuerzo (25 %) respecto al centro de la junta. Para el caso del adhesivo Betamate 120 hubo un pico del esfuerzo del 60 % en la arista del aluminio y un decremento (15 %) entre 5 a 10 mm del traslape. En el mismo sentido, el adhesivo MP55420 presentó un comportamiento similar, solo que el esfuerzo en la arista fue del 30 % mientras que entre 5 y 10 mm de longitud de traslape hubo un decremento de 5 %.

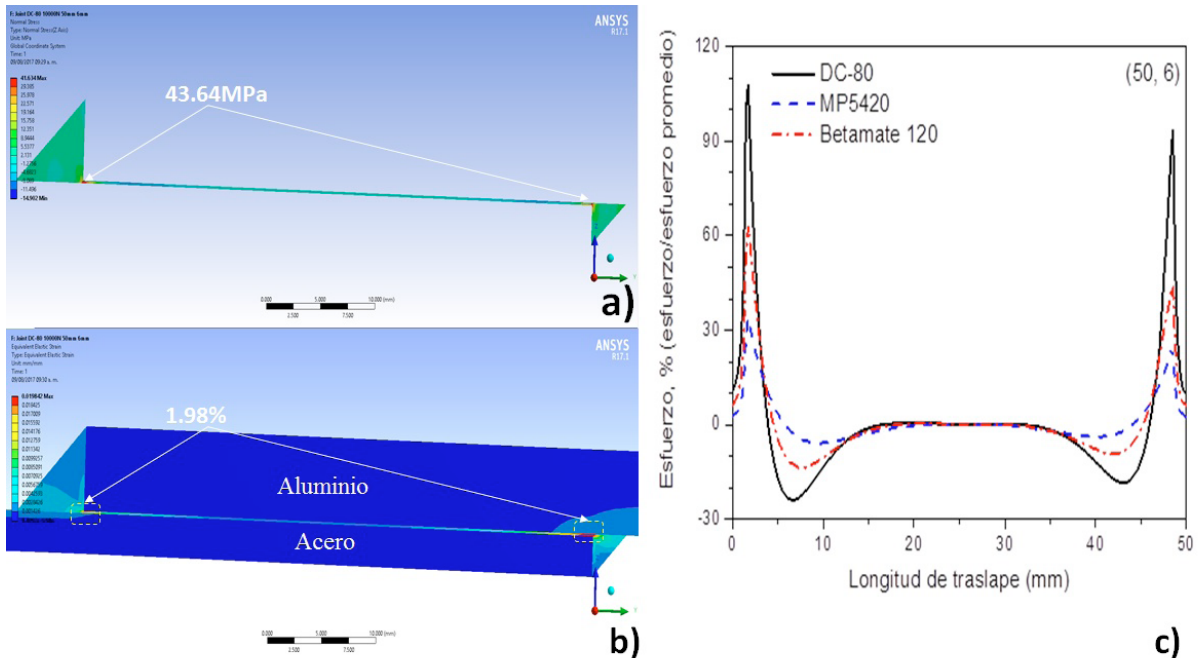


Figura 18. Análisis de esfuerzos por simulación con elemento finito de uniones adhesivas a traslape: a) esfuerzos normales, b) deformación cortante, y c) distribución de esfuerzos a lo largo de la película de adhesivo [48]

Los modelos anteriores son válidos cuando los adherendos de la unión se mantienen elásticos, ya que el fenómeno difiere cuando las cargas del adherendo sobrepasan el límite elástico del material. Cuando las cargas aplicadas a los adherendos exceden el límite elástico del material, se espera que las fallas ocurran aproximadamente a la misma carga (siempre que se exceda un umbral de longitud mínima de traslape) [43].

Un ejemplo aplicado consiste en la unión realizada con acero al carbono (SAE1010) de 0.50 mm de espesor, 25.4 mm de ancho y longitudes de traslape de 12.7, 19, 25 y 50 mm. Las condiciones de trabajo fueron de $25 \pm 1.0^\circ\text{C}$, $50 \pm 2\%$ de humedad relativa y velocidad de prueba 1.2 mm min^{-1} [8]. En este caso, también se realizó la prueba de tracción a una lámina de acero siguiendo las recomendaciones de ASTM E8 [48] en una máquina Instron 4482 electromecánica con mordazas planas y extensómetro clase A-1, para obtener el esfuerzo de fluencia del material.

La figura 19 revela los resultados de las pruebas mecánicas de la lámina de acero y uniones adhesivas con diversos traslapes. Puede notarse que las cargas de falla es-

tán cercanas al esfuerzo de fluencia, a excepción de las probetas con traslape de 25 y 50 mm que al parecer sobrepasan ligeramente la región de la elongación uniforme. Los resultados de la prueba de tracción revelaron que la carga de fluencia del material al 0.2 % fue 3 480 N, mientras que las cargas de falla de las uniones adhesivas fueron 3 100, 3 380, 3 580 y 3 610 N para los traslapes de 12.7, 19, 25 y 50 mm. Durante la prueba se observó flexión en los adherendos de la unión y aunque hubo algunas diferencias en las cargas de falla, éstas son cercanas a las de cedencia del material (su coeficiente de variación promedio fue 5.3 %). Por lo tanto, el modelo aplica en esta corrida experimental y los resultados sugieren que la carga de falla es aproximadamente la de cedencia del material.

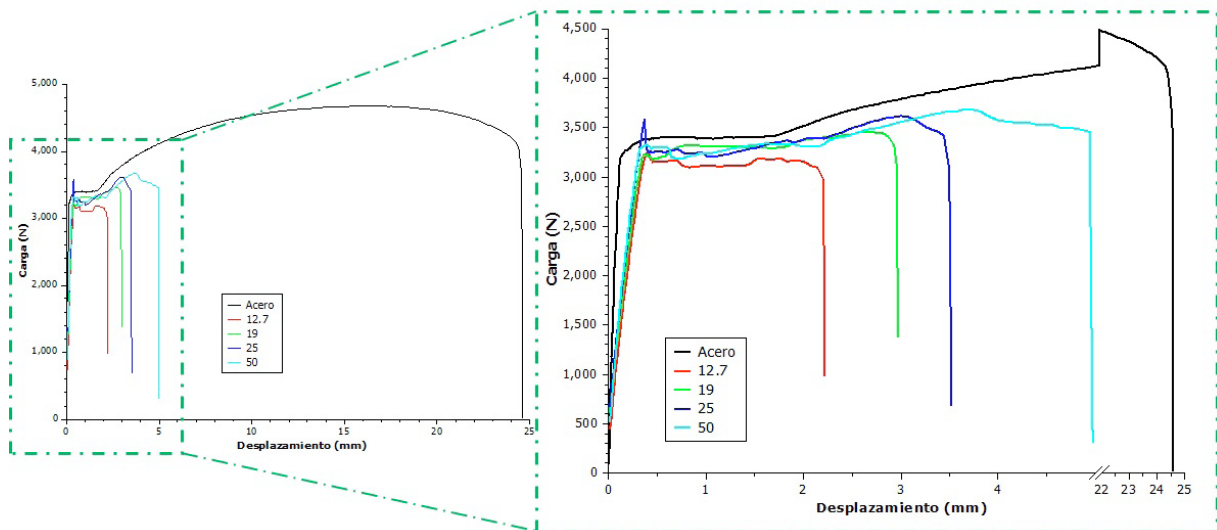


Figura 19. Gráficas de carga-desplazamiento para lamina de acero AISI 1010, uniones adhesivas con MP55420 de 12.7, 19, 25 y 50 mm de longitud de traslape

La Figura 20 muestra las ecuaciones de diseño para adherendos que se deforman más allá de su esfuerzo de fluencia, propuestas por Karachalios y colaboradores [43]. Es notorio que los resultados experimentales concuerdan con la teoría y pudieron predecir la carga de falla de la unión de acero AISI 1010 con adhesivo MP55420 a varias longitudes de traslape.

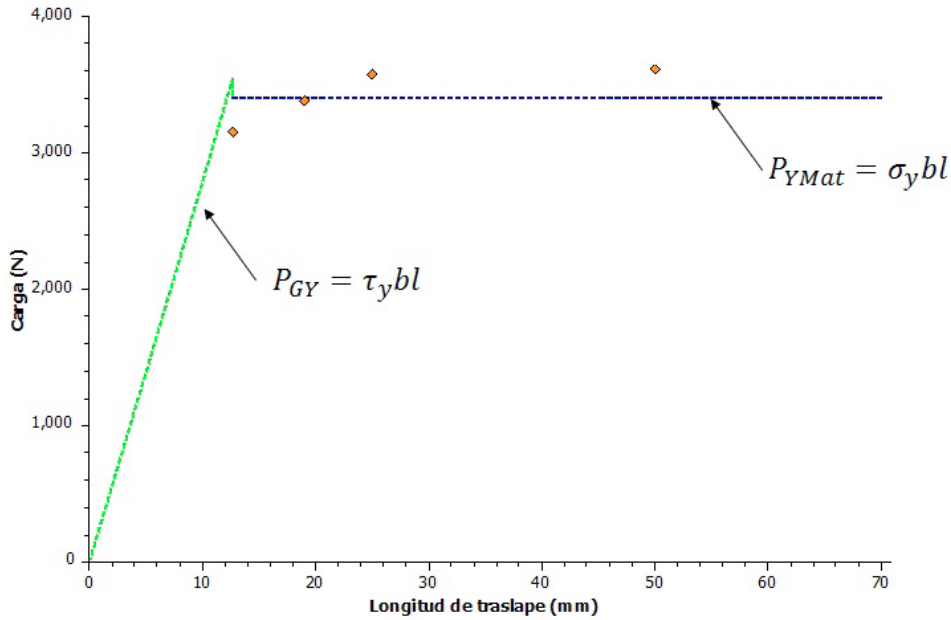


Figura 20. Límites de diseño para las uniones de acero AISI 1010 con adhesivo MP55420 unidas a 12.7, 19, 25 y 50 mm de longitud de traslape

Recientemente, Akhavan y colaboradores [45] propusieron otra metodología para la predicción de falla para uniones de traslape simple (SLJ) denominada deformación crítica longitudinal (e_c), considerando que estas uniones fallarán cuando la deformación longitudinal alcance un valor crítico (e_c) a una distancia crítica (r_c): . La metodología consiste en el uso del análisis elástico lineal en dos dimensiones (elemento finito) y fue probada en diferentes adhesivos (epoxis, siliconas, bismaleimidadas, poliuretanos y acrílicos) y adherendos (acero y aluminio). Además, los adhesivos se clasificaron en rígidos, intermedios y dúctiles para facilitar el análisis.

Los adhesivos rígidos son aquellos cuyo $E \geq 4$ GPa y elongación ≤ 3 %. Por otro lado, los adhesivos intermedios presentan un $E \geq 3$ GPa y elongación ≤ 10 %. Por último, los adhesivos dúctiles son aquellos cuya elongación > 30 %. La e_c para adhesivos intermedios obedece una función lineal que sigue la ecuación 5.

$$\varepsilon_c = 0.2624\alpha + 0.2765 \times 10^{-3} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde α es una razón de rigidez entre adherendo y adhesivo que considera sus módulos E y espesor T , ver ecuación 6.

$$\left(\alpha = \frac{E_{\text{adhesivo}}}{E_{\text{adhesivo}} \times T_{\text{adherendo}}} \right) \quad \text{Ec. 6}$$

3.3. Diseño de un gancho de arrastre mediante uniones adhesivas

En esta sección se presenta un ejemplo del análisis para el diseño de un gancho de arrastre fabricado con base de aluminio 6061 T6 (6.4 mm de espesor, 264 MPa de esfuerzo de cedencia al 0.2 %, 305 MPa de esfuerzo de tensión, E de 69 GPa y 0.33 de razón de Poisson) y laminado de fibra de carbono unidireccional (3.4 mm de espesor, 73 MPa de esfuerzo de tensión y E de 9.01 GPa). El adhesivo utilizado fue MP55420 cuyas propiedades mecánicas están reportadas en referencia [48]. La junta fue de traslape doble para promover que la película de adhesivo trabaje a cortante.

Las figuras 21 y 22 muestran los componentes de la junta antes de ser unidos por medio del adhesivo. Los componentes se diseñaron con base en la necesidad de reducción de peso de la pieza ya que su peso fabricado en acero ASTM A36 sería de 1456 g, mientras que su peso fabricado en aluminio 6061 T6 sería 501 g, sin embargo con la composición de fibra de carbono-aluminio 6061T6 sería 451 g. Las interrogantes serían el comportamiento estático y dinámico y envejecimiento de la unión debido a la acción del medio ambiente (gradientes de temperatura, absorción de humedad, rayos ultravioletas, etc.). Sin embargo, este trabajo se limita al análisis estático de la pieza.

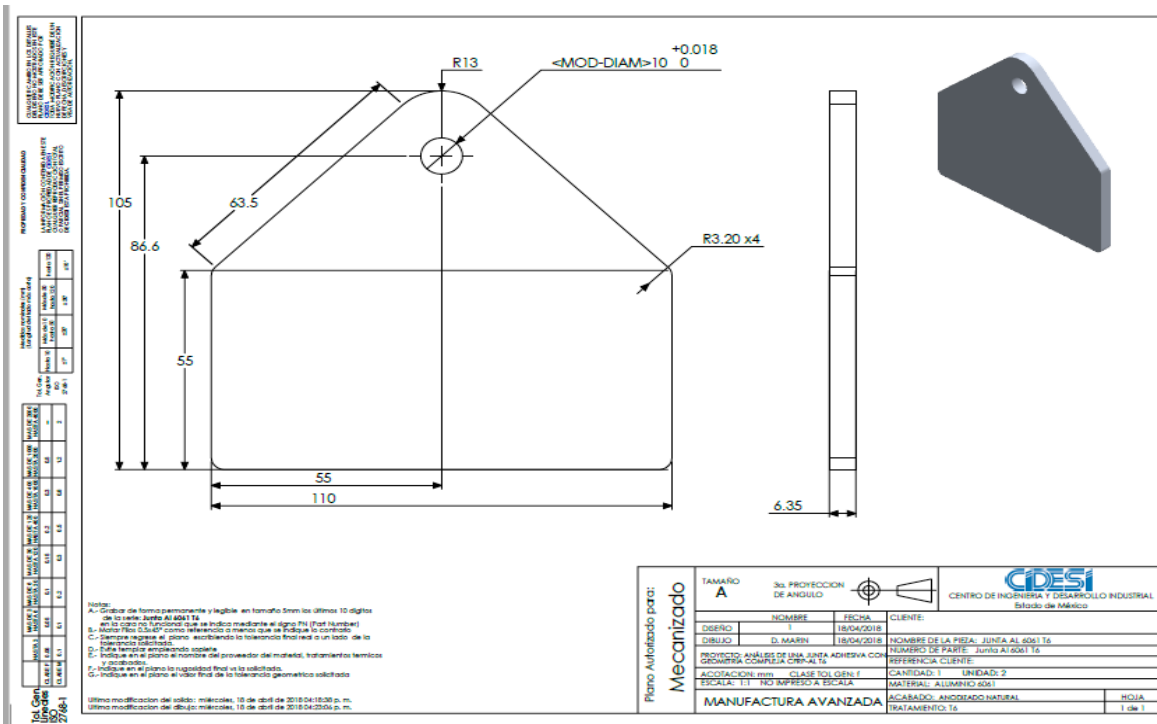


Figura 21. Plano para adherendo interior (aluminio 6061 T6) de gancho de arrastre [50]

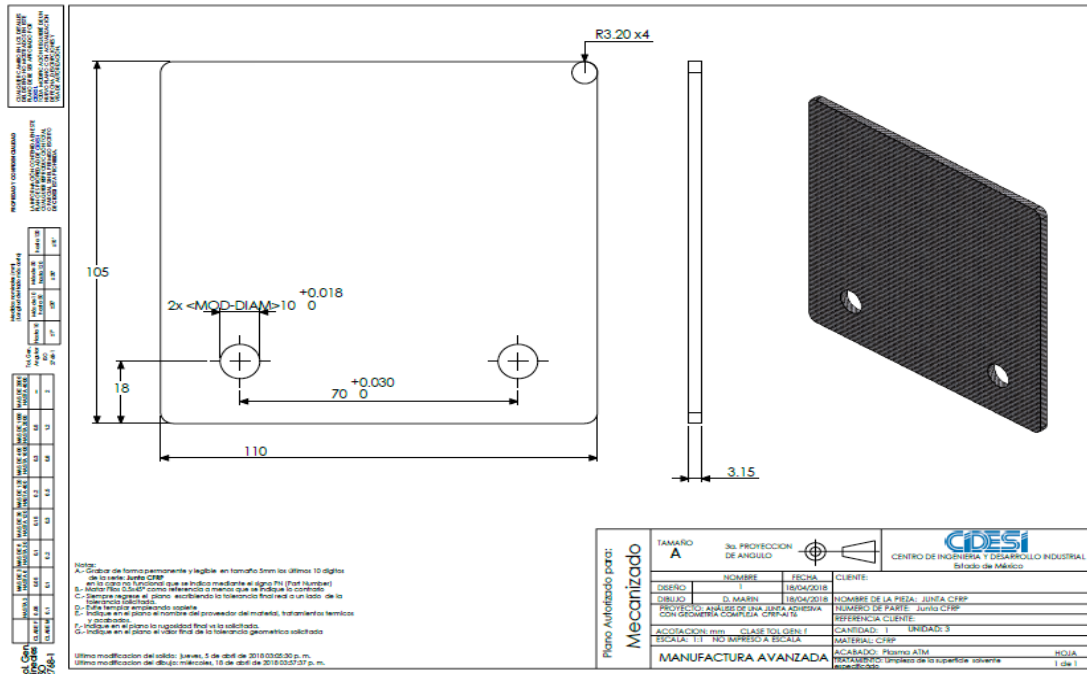


Figura 22. Plano para adherendo superior (laminado de fibra de carbono) de gancho de arrastre [50]

Antes de realizar la unión, se verificó la compatibilidad de los coeficientes de expansión térmica (α) entre los adherendos y adhesivo, para calcular las deformaciones generadas por el gradiente de temperatura durante el proceso de curado. El α del aluminio 6061 T6 es $22 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, mientras que el del laminado de fibra de carbono (CFRP) es $36 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ y del adhesivo MP55420 es $22 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$. Calculando la deformación mediante la ecuación 7.

$$\varepsilon = (\alpha_{AL} - \alpha_{CFRP})(T_{\text{Cure}} - T_{RT}) \tag{Ec. 7}$$

Donde la temperatura de curado es $65 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_{Cure}) y $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_{RT}) la temperatura ambiente, el valor calculado de la deformación es -560 me , la cual está muy por debajo de 27000 me requeridas para sobrepasar el límite elástico del adhesivo (11 MPa). Por lo tanto, el resultado sugiere que la combinación de adherendos y adhesivo minimiza desajustes por coeficiente α que pudieran generar falla prematura en la unión.

Una vez verificada la compatibilidad, se procede a unir los adherendos mediante un dispositivo de ensamble fabricado y reportado en referencia [50]. El espesor de la película de adhesivo se controló mediante la adición de perlas de silicio cuyo diámetro es 0.130 mm. La temperatura de curado de película se midió con una cámara termográfica Nikon ($65 \pm 2^\circ\text{C}$) y el tiempo de curado fue 15 min. Además, la muestra se dejó por 24 h bajo condiciones ambientales ($25 \pm 1.0^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5.0\%$ de humedad relativa) para asegurar un curado completo. La figura 23 ilustra la configuración y modos de falla de la unión.



Figura 23. Configuración del ensayo y probetas de unión con falla [50]

Una vez transcurridas 24 h, tres ganchos fueron probados a tensión en máquina universal Shimadzu UH-1000KNA a una rapidez de deformación de 1.2 mm min^{-1} . La carga de falla fue $35\,393 \pm 27 \text{ N}$ generándose la fractura en la zona del agujero de sujeción por aplastamiento. En este caso, se aplicaría la teoría de falla cuando las cargas del adherendo sobrepasen el límite elástico del material, por lo que se requiere determinar la carga máxima de falla teórica de la junta. Dado que la falla ocurrió más allá del límite elástico del material, la ecuación 8:

$$P_{YMAT} = \sigma_Y bt \quad \text{Ec. 8}$$

puede ser razonablemente sustituida por la ecuación 9 [43]):

$$P_{TensMAT} = \sigma_T bt \quad \text{Ec. 9}$$

La carga de falla por aplastamiento se determinó con base a las ecuaciones de Gere y Timoshenko [51] considerando el esfuerzo de tensión del material, dicha carga fue 35 250 N (ver figura 24). Con base en lo anterior, se construye el gráfico de carga máxima de falla y cedencia global, el cual revela que la carga máxima de la junta puede determinarse con base a cálculos simples de esfuerzo por aplastamiento. Por lo tanto, se podría establecer criterios de operación del gancho de arrastre, por ejemplo, un máximo de 20 000 N.

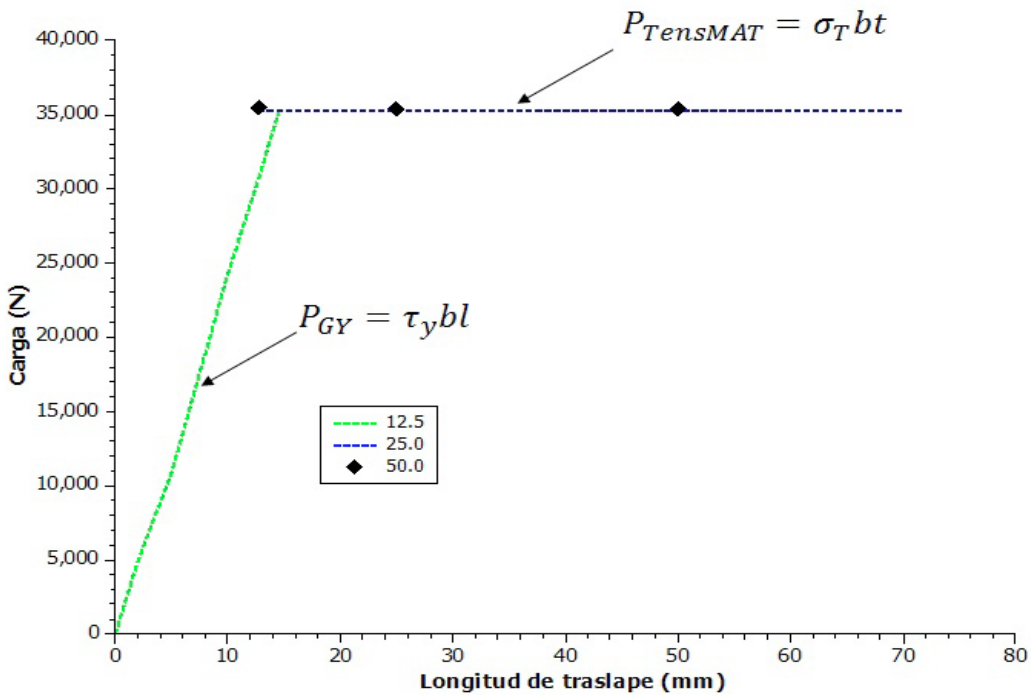


Figura 24. Límites de diseño para uniones de aluminio 6061 T6-laminado de fibra de carbono con adhesivo MP55420 unidas a 12.7, 25 y 50 mm de longitud de traslape

En caso de que la falla hubiese ocurrido en el laminado de fibra de carbono, esta podría calcularse con base a la resistencia máxima, con una confiabilidad razonable. Dado que el esfuerzo máximo es 73 MPa por área de dos laminados (que componen la junta) de 110×3.4 mm, la carga de falla sería aproximadamente 54 604 N. Por último, si la falla hubiese ocurrido en la película de adhesivo, la teoría de cedencia global arrojaría una carga de 121 000 N como máximo. La figura 25 muestra un comparativo de los tres tipos de falla: aluminio por aplastamiento, laminado de fibra de carbono y falla en la película de adhesivo, resultando en los tres casos que las aproximaciones son razonables.

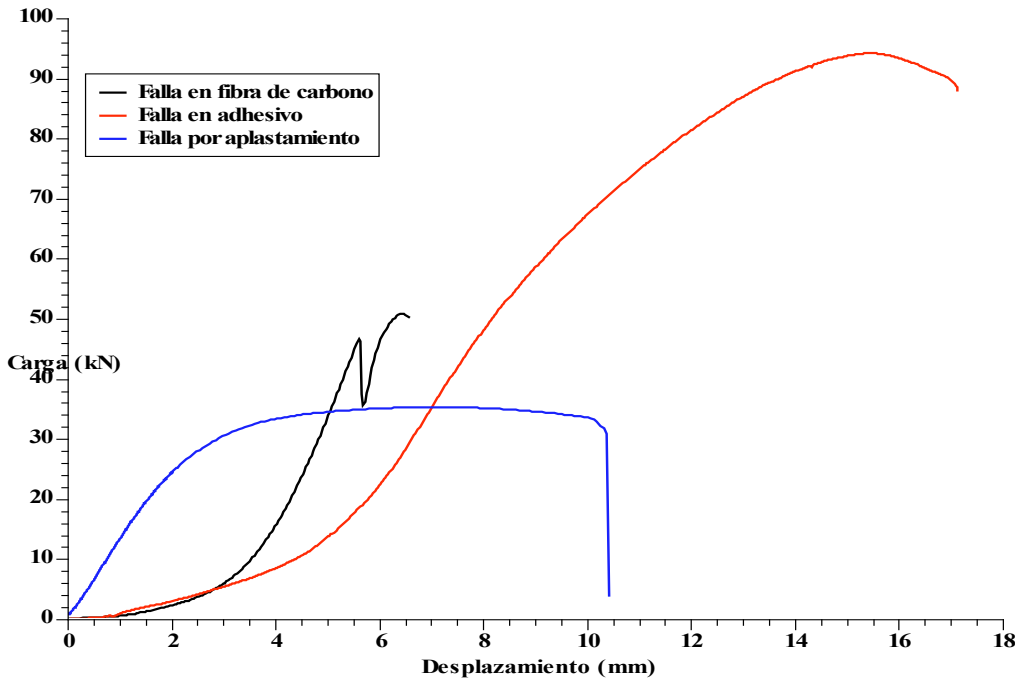


Figura 25. Gráfico carga-desplazamiento para diversas fallas en la junta adhesiva de aluminio 6061T6-laminado de fibra de carbono.

CONCLUSIONES

Las uniones con soldadura pueden mecanizarse o automatizarse con la finalidad de generar resultados más repetibles y reproducibles. Con base en lo anterior, es factible generar modelos estadísticos que permitan optimizar propiedades y geometría, también generar depósitos con la finalidad de realizar piezas a partir de depósitos de soldadura. Además, las uniones adhesivas pueden ser útiles en partes para reducir peso en vehículos y los modelos de diseño estáticos pueden ser utilizados para diseñar razonablemente una pieza, tal como los ejemplos descritos.

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT, CIDESI y sus sedes Estado de México y Nuevo León por el apoyo recibido para estos trabajos. Al personal de manufactura de CIDESI Estado de México, por su inigualable apoyo en la fabricación de herramientas y su inalterable compromiso con la sociedad. A los Maestros Daniel Facio e Iván León por su apoyo al grupo de investigación de ambas sedes. A México, por ser una nación humana y generosa a la que entregamos nuestra existencia.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. V. Weber, *Welding Inspection Technology Handbook*. Fourth Edition., Florida: American Welding Society, 2000.
- [2] F. C. Campbell, «Chapter 1. Introduction to Joining,» de *Joining—Understanding the Basics*, Ohio, ASM International, 2011, pp. 1-19.
- [3] *AWS A3.0M/A3.0 12th Edition. Standard Welding Terms and Definitions Including Terms for Adhesive Bonding, Brazing, Soldering, Thermal Cutting, and Thermal Spraying*, Florida: American Welding Society, 2010.
- [4] AWS D1.1. *Structural Welding Code- Steel*, Miami: American Welding Society, 2000.
- [5] ASME Section VIII-1. *Rules for Construction of Pressure Vessels.*, New York: American Society of Mechanical Engineers, 2010.
- [6] ASME Section IX. *Qualification Standard for Welding and Brazing Procedures, Welders, Brazers, and Welding and Brazing Operators.*, New York: American Society of Mechanical Engineers, 2010.
- [7] ASTM E23. *Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials*, American Society of Testing Materials, 2016.
- [8] ADTM D1002. *Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal)*, American Society of Testing Materials, 2010.
- [9] L. da Silva, O. A. y R. D. Adams, *Handbook of adhesion technology*, Berlin: Springerlink, 2011.
- [10] E. M. Petrie, *Handbook of adhesive and sealants*, Chicago: Mc Graw-Hill, 2007.
- [11] E. Sina y A. H. Landrock, *Adhesives Technology Handbook*, 3rd ed, San Diego: Elsevier, 2015.
- [12] K. Oi y M. Murayama, «Recent Trend of Welding Technology Development and Applications,» JFE TECHNICAL REPORT No. 20, 2015.

- [13] A. A. Zadpoor, J. Sinke y R. Benedictus, «Mechanics of Tailor Welded Blanks: An Overview,» *Key Engineering Materials*, vol. 344, pp. 373-382, 2007.
- [14] Tailor welded blank design and manufacturing manual, Auto/Steel Partnership Program., 1995.
- [15] E. M. Anawa y A. G. Olabi, «Using Taguchi method to optimize welding pool of dissimilar laser-welded components,» *Opt. Laser Technology*, vol. 40, pp. 379-388, 2008.
- [16] C. E. Cruz-Gonzalez, P. Gonzalez-Garcia, S. D. Santillán-Gutierrez, J. J. Taha-Tijerina y R. Romero-Llerenas, «Scaninning electron microscopy, atomic force microscopy and optical profilometry applied to adhesive bonding technologies,» de *Microscopy and Imaging Science: Practical Approaches to Applied Research and Education*, Badajoz, Formatex Research Center, 2017, pp. 464-473.
- [17] C. Cruz-González, S. Santillán-Gutierrez y H. Gámez Cuatzin, «Tecnologías de Unión de Materiales,» de *Un enfoque Multidisciplinar de la Optimización*, Burgos, Universidad de Burgos, 2018, pp. 147-162.
- [18] C. E. Cruz-González, *Thesis. Optimización del proceso de soldadura TIG en placas de titanio 6AL4V de 5mm de espesor utilizando aporte 6Erti-5 mediante mapas de proceso usando el calor de aporte como respuesta.*, Queretaro: Universidad Autonoma de Queretaro, 2013.
- [19] C. Cruz, G. Hiyane, J. D. Mosquera-Artamonov y J. M. Salgado-L, «Optimización del proceso de soldadura GTAW en placas de Ti6Al4V,» *Soldag. Insp.*, vol. 19, nº 1, pp. 2-9, 2014.
- [20] *AWS D17.1/D17.1M. Specification For Fusion Welding For Aerospace Applications.*, Florida: American Welding Society, 2010.
- [21] *AWS D1.9/D1.9M. Structural Welding Code-Titanium.*, Florida: American Welding Society, 2007.
- [22] O. W. Blodgett, *Design of Weldments.*, Cleveland: The James F. Lincoln Arc Welding Foundation, 1990.
- [23] ASTM B265. Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate, American Society for Testing Materials, 2015.
- [24] R. Manuel-Rivera y J. A. Segura-Victorino, *Thesis. Desarrollo de Metodología de Predicción de Propiedades Mecánicas Uniformes en Multicapas de Soldadura Aditiva de Acero ER70S-6*, Apodaca: Posgrado Interinstitucional CIDESI, 2017.
- [25] I. Guzmán-Flores, B. Vargas-Arista, J. J. Gasca-Dominguez, C. E. Cruz-Gonzalez, M. A. González-Albarrán y J. del Prado-Villasana, «Effect of Torch Weaving on the Microstructure, Tensile and Impact Resistances, and Fracture of the HAZ and Weld Bead by Robotic GMAW Process on ASTM A36 Steel,» *Soldagem & Inspeção*, vol. 22, nº 1, pp. 72-86, 2017.

- [26] B. D. Yacobucci , B. Canis y R. K. Lattanzio , «Automobile and Truck Fuel Economy (CAFE) and Greenhouse Gas Standards.,» Congress Research Service, 2012.
- [27] J. Ma, M. Harooni, B. Carlson y R. Kovacevic, «Dissimilar joining of galvanized high-strength steel to aluminum alloy in a zero-gap lap joint configuration by two-pass laser welding.,» *Materials and Design*, 2014.
- [28] T. Sakiyama, Y. Naito, Y. Miyazaki, T. Nose, G. Murayama, K. Saita y H. Oikawa, «Dissimilar Metal Joining Technologies for Steel Sheet and Aluminum Alloy Sheet in Auto Body.,» Nippon Steel, Chiba, 2013.
- [29] D. R. Speth, Y. P. Yang y G. W. Ritter, «Qualification of adhesives for marine composite-to-steel applications.,» vol. 50, pp. 55-62, 2010.
- [30] S. Ebnesaajjad y A. H. Landrock, «Chapter 1. Introduction and Adhesion Theories.,» de *Adhesives Technology Handbook.*, Elsevier, 2015, pp. 1-18.
- [31] ASTM Book of Standards., American Society for Testing Materials Subcommittee D14.04., 2015.
- [32] S. Ebnesaajjad y A. H. Landrock, «Chapter 1. Introduction and Adhesion Theories.,» de *Adhesives Technology Handbook (3rd Edition)*, Chicago, Elsevier, 2015, pp. 1-18.
- [33] S. Ebnesaajjad, «Part I. Introduction. 1. Introduction and Adhesion Theories.,» de *Handbook of Adhesives and Surface Preparation - Technology, Applications and Manufacturing*, Chicago, Elsevier, 2011, pp. 3-13.
- [34] A. Pocius, «Chapter 6.The Relationship of Surface Science and Adhesion Science.,» de *Adhesion and Adhesives Technology - An Introduction (3rd Edition)*, New York, Hanser Publishers, 2012.
- [35] A. B. Strong, «Chapter 8. Reinforcements.,» de *Fundamentals of Composites Manufacturing - Materials, Methods, and Applications (2nd Edition)*, Wichita, Society of Manufacturing Engineers (SME), 2008, pp. 197-243.
- [36] R. D. Adams, J. W. Cowap, G. Farquharson, G. M. Margary y D. Vaughn, «The relative merits of the Boeing wedge test and the double cantilever beam test for assessing the durability of adhesively bonded joints,with particular reference to the use of fracture mechanics,» *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 29, p. 609–620, 2009.
- [37] M. Goland y E. Reissner, «The stresses in cemented joints.,» *J. Appl. Mech., Trans. ASME*, vol. 66, pp. A17-A27, 1944.
- [38] L. J. Hart-Smith, «NASA CR 112236. Adhesive bonded single lap joints.,» NASA, Long Beach, 1973.
- [39] R. D. Adams y N. A. Pepiatt, «Stress Analysis of Adhesive Bonded Tubular Lap Joints,» *The Journal of Adhesion*, vol. 9, pp. 1-18, 1977.

- [40] R. D. Adams y N. A. Papiatt, «Stress Analysis of Adhesive-Bonded Lap Joints,» *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, vol. 9, n° 3, pp. 185-196, 1974.
- [41] P. A. Cooper y J. W. Sawyer, «NASA Technical Paper 1507. A Critical Examination of Stresses in an Elastic Single Lap Joint,» NASA, Hampton, 1979.
- [42] E. F. Karachalios, R. D. Adams y L. F. da Silva, «Single lap joints loaded in tension with high strength steel adherends,» *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 32, pp. 81-95, 2013.
- [43] E. F. Karachalios, R. D. Adams y L. F. da Silva, «Single lap joints loaded in tension with ductile steel adherends,» *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 43, pp. 96-108, 2013.
- [44] M. D. Banea, M. Rosioara, R. Carbas y L. da Silva, «Multi-material adhesive joints for automotive industry,» *Composites Part B*, vol. 151, pp. 71-77, 2018.
- [45] A. Akhavan-Safar, L. da Silva y M. R. Ayatollah, «An investigation on the strength of single lap adhesive joints with a wide range of materials and dimensions using a critical distance approach.,» *International Journal of Adhesion and Adhesives*, pp. 2-37, 2017.
- [46] S.-C. Her, «Stress analysis of adhesively-bonded lap joints,» *Composite Structures*, vol. 47, pp. 673-678, 1999.
- [47] C. E. Cruz-González, *Thesis. Estudio de Uniones Mecánicas para Industria Automotriz.*, Querétaro: UNAM, 2018.
- [48] C. Cruz-González, A. Jamilloux, S. Santillán-Gutierrez, P. González-García, J. Taha-Tijerina, R. Romero y H. Gámez-Cuatzin, «Evaluación por elementos finitos de uniones con adhesivos de materiales disímiles (acero – aluminio),» *Revista de Ingeniería Dyna*, vol. 93, n° 4, pp. 404-410, 2018.
- [49] *ASTM E8/E8M. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, American Society for Testing Materials, 2015.
- [50] D. N. Marin Galicia, D. Sánchez-García y C. E. Cruz-González, «Análisis mecánico de una junta adhesiva (PRFC-Al 6061-T6) de geometría compleja,» FESC Cuautitlan UNAM/CIDESI Sede Edomex., Cuautitlán Izcalli, 2018.
- [51] J. M. Gere y S. Timoshenko, *Mecánica de Materiales. Cuarta Edición.*, México D.F.: Thomson International bajo licencia de PWS., 1998.

Depósito de recubrimientos por el método de difusión termorreactiva (TRD)

Fabio Enrique Castillejo N.¹, Jhon Jairo Olaya F.^{2*}, José Edgar Alfonso O.²

¹ Universidad Santo Tomas de Aquino

² Universidad Nacional de Colombia

E-mail: jjolaya@unal.edu.co

Introducción

Las industrias mecánica y metalmecánica requieren de materiales que tengan propiedades físicas tales como dureza, tenacidad, alto coeficiente de desgaste y bajo coeficiente de fricción y además que sean químicamente inertes. Todas estas propiedades son deseables con el objetivo de diseñar y construir herramientas y equipos con un alto desempeño industrial y con largos tiempos de vida útil. Sin embargo, los esfuerzos realizados en el ámbito científico y tecnológico han permitido obtener aleaciones entre diferentes elementos, como por ejemplo, Fe-C y Cu-Zn que han generado diferentes aceros y latones, que si bien, tienen algunas de las propiedades fisicoquímicas anotadas, colapsan en ambientes químicamente agresivos o en exigentes desempeños mecánicos. Para obviar estas limitaciones, se han desarrollado técnicas de depósito de recubrimientos con espesores en el orden de la micra, de elementos con excepcionales propiedades fisicoquímicas, tales como el titanio, boro, níquel, vanadio, niobio y cromo, entre otros. Las técnicas más ampliamente utilizadas para recubrir las aleaciones y metales son las de depósito físico en fase vapor (PVD) o el depósito químico en fase vapor (CVD), estas técnicas permiten realizar recubrimientos en fase reactiva, es decir, combinar los metales de transición con gases reactivos como oxígeno y nitrógeno, con lo que se logra depositar óxidos y nitruros de los metales arriba anotados, los cuales mejoran los desempeños de los metales y aleaciones en aplicaciones tecnológicas, tales como la protección de equipos que desempeñan el trabajo en altas temperaturas y ambientes corrosivos.

No obstante, las altas prestaciones que proporcionan las técnicas PVD y CVD tienen el inconveniente de ser costosas, ya que necesitan de sistemas de alto vacío, sistema

de inyección de gases y controladores de espesor. Por lo tanto, para dar solución a este inconveniente tecnológico se han desarrollado técnicas de depósito de recubrimientos, que impliquen menores costos e iguales desempeños. En este sentido, se ha implementado en el ámbito industrial la técnica de depósito de recubrimientos por difusión termorreactiva (TRD), la cual se discute a continuación.

1. Descripción del proceso TRD

Los recubrimientos de carburos obtenidos al sumergir aceros en baño de sales fueron desarrollados en Japón y su aplicación industrial se inició a partir de 1971 con el nombre “Toyota Difusión (TD) Coating Process. En la figura 1 se esquematiza el proceso seguido para hacer recubrimientos con esta técnica. En la imagen se destaca que, con el fin de ser templados, los aceros recubiertos pueden ser enfriados y calentados. Además, con la TRD es posible generar recubrimientos homogéneos de carburos sobre la superficie de aceros con porcentajes de carbono mayores al 0.3 % libres de poros. El carburo se obtiene sumergiendo los aceros en baños de bórax que están a 1073 °C. A esta temperatura el carbono que integra la red cristalográfica del acero reacciona con diferentes elementos tales como: V, Nb, Ti o Cr, que han sido agregados en forma de polvo al bórax fundido. Por ejemplo, el ferro-titanio, formará TiC. La formación de carburos mixtos se logra agregando dos compuestos como, por ejemplo, ferro-cromo y ferrotitanio, se formarán carburos de cromo y titanio, esto hace que la técnica sea muy versátil. El proceso de formación de las capas de carburos se produce en dos etapas: i- difusión del carbono del sustrato (acero) y ii-reacción química a alta temperatura (800 a 1250 °C), entre el carbono y las sales ferrosas que se denominan elementos formadores del carburo (EFC), el proceso se conoce como difusión térmica o Difusión Termorreactiva (TRD). En este proceso, la temperatura del baño y el contenido de carbono del acero permite que se alcancen recubrimientos de carburos con espesores de 4 a 7 μm en tiempos de depósito que van desde los 10 minutos hasta las 8 horas. Adicionalmente, los recubrimientos obtenidos mediante TRD tienen aplicaciones y desempeños similares a los producidos por PVD y CVD, ya que en procesos industriales como el corte, las capas de carburos formadas no se desprenden; en medios químicamente agresivos muestran excelente resistencia a la corrosión y al desgaste. Por lo tanto, mediante este proceso de producción de recubrimientos efectivamente se mejora el desempeño de las piezas de máquinas y herramientas. Adicionalmente, la versatilidad del método TRD permite utilizar tres medios: baño en sales [17, 18, 19, 20, 21], lecho fluidizado [22] o polvos [23] para producir otros recubrimientos duros de nitruros y carbonitruros.

Por otra parte, es importante advertir que la TRD difiere de los tratamientos de endurecimiento en los que el carbono y el nitrógeno se difunden a través del sustrato, en los cuales pueden reaccionar con los elementos que forman parte del acero y puede llegar a formar nitruros, como por ejemplo, nitruro de cromo.

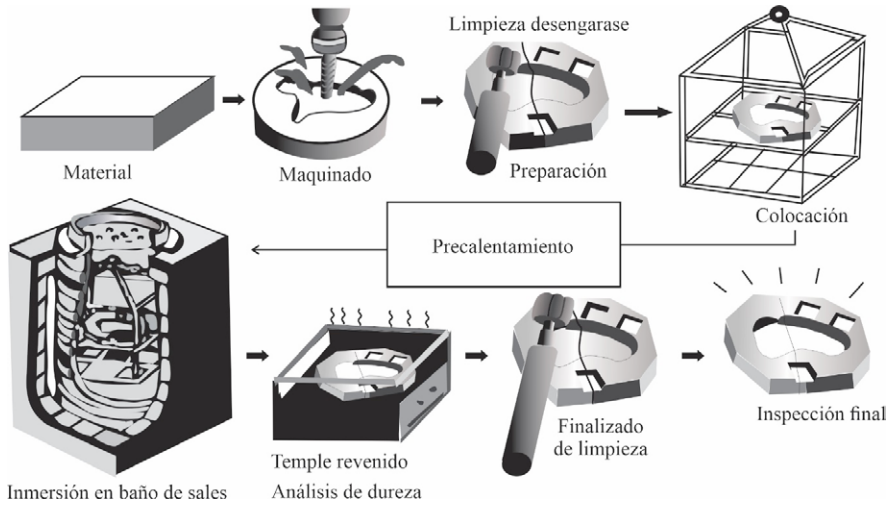


Figura 1. Esquema del proceso seguido en TRD para depositar carburos

En la figura 2 se ilustra el ciclo seguido para producir el recubrimiento de carburos o nitruros y posteriores tratamientos térmicos que producen endurecimiento total del sustrato. Como, por ejemplo, aceros rápidos y aceros con temperaturas de austenización por encima de 1050°C pueden recibir tratamientos térmicos al vacío, gas o en baño de aceite.

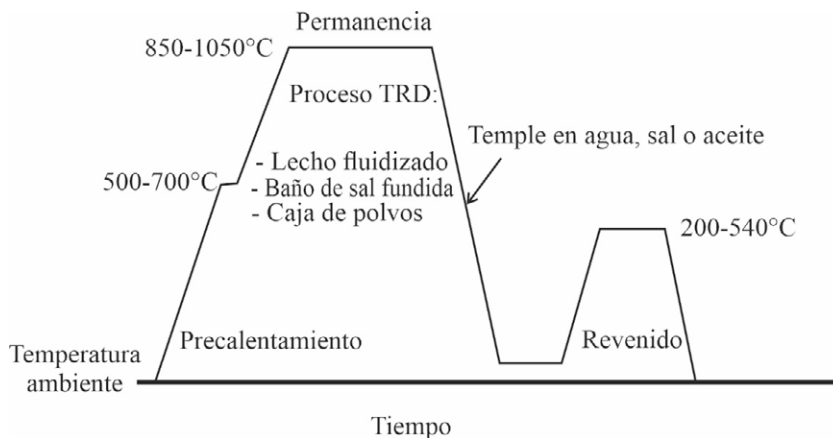


Figura 2. Diagrama del ciclo del método TRD y posteriores procesos de endurecimiento

En resumen, las características más importantes del método TRD son:

- Se usan equipos de baja complejidad tecnológica.
- El depósito del recubrimiento es fácil de realizar.
- Es versátil ya que se pueden depositar varios carburos simultáneamente.
- Los recubrimientos son uniformes, densos e iguales en áreas pequeñas y estrechas.
- No es una técnica agresiva ambientalmente.
- Los procesos químicos son estables.
- El método TRD es de bajo costo.

1.1. Mecanismo de formación del recubrimiento de carburo

Como se había anotado en la anterior sección, para producir recubrimientos de carburo mediante la técnica TRD es necesario que el sustrato, por ejemplo, un acero, tenga carbono en su matriz (red cristalográfica) en porcentajes mayores al 0,3% en peso. Este requerimiento se hace necesario, ya que cuando los aceros se someten a procesos TRD se produce un proceso de difusión del carbono hacia la superficie del acero, donde se combinará con los EFC para generar recubrimientos superficiales de carburos. Para que se produzca la reacción química entre el carbono difundido y los EFC es necesario que las energías libres de formación tengan valores negativos. Es decir, se produzca una reacción endotérmica, donde los átomos de EFC son generados por una reacción de reducción del reactivo, que produce que estos átomos se combinen con los átomos de carbono del sustrato formando un carburo, que inicia su evolución desde la superficie del sustrato. La generación de la capa de carburo depende de la temperatura del proceso (800 – 1200 °C). En general, dependiendo de las características del sustrato, el proceso de carburización se produce si [27]:

- La energía para la difusión del carbono es mayor que la energía de activación para la formación de los carburos de metales de transición.
- El coeficiente de difusión del carbono en la austenita del sustrato es mayor que el coeficiente de difusión del carbono en el recubrimiento depositado.
- El coeficiente de difusión de los EFC en la sal de bórax es mayor que el coeficiente de difusión del carbono en el recubrimiento depositado.

Al darse estas tres condiciones, es posible predecir la velocidad de crecimiento y el espesor del recubrimiento de carburo, en términos de la temperatura y el tiempo de tratamiento [13], mediante modelos matemáticos que aproximan a la velocidad a un

comportamiento parabólico, gaussiano o lorenzano, en función de las dos variables anotadas. No obstante, en la literatura no es frecuente encontrar trabajos de investigación que relacionen el espesor del recubrimiento con la composición del acero [28]. En la figura 3 se resumen los mecanismos mediante los cuales se forman los recubrimientos de carburos en los aceros.

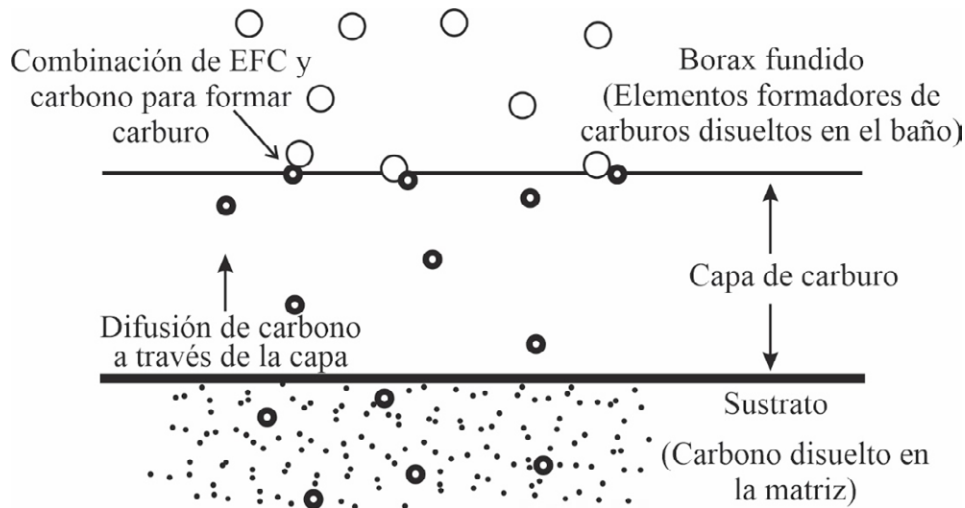
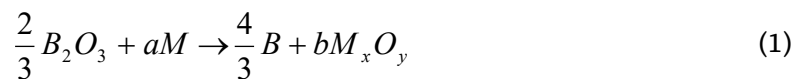


Figura 3. Mecanismos de formación del recubrimiento de carburo en el sustrato

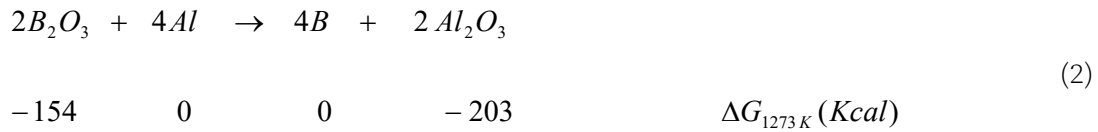
1.1.1. Reacciones químicas

Las reacciones químicas entre los EFC empleados y el sustrato se explican teniendo en cuenta la energía libre de formación de los carburos y óxidos que tienen la probabilidad de ser obtenidos en la reacción química. Por ejemplo, la reacción de un metal produce la reducción del bórax mediante la reacción:



En la ecuación (3) M se refiere al metal que forma parte de las sales ferrosas agregadas al baño de bórax fundido. En la reacción química más probable, a la temperatura de tratamiento, el óxido de boro se reduce y el metal se oxida, lo que implica que el boro queda libre en la mezcla y por lo tanto, puede formarse un recubrimiento de boruro del metal (FeB , Fe_2B). En el caso de que la reacción no sea termodinámica

camente probable, el metal agregado no se oxida con lo que se favorece la posible formación de carburo. Como ejemplo de este proceso se tiene al aluminio, que en baño de sales a 1000 °C (1273K) tiene la siguiente reacción química:



El cálculo de la energía libre determina que:

$$\Delta G_{1273} = (0 + (-203)) - (-154 + 0) = -49 \text{ kcal}$$

El cálculo establece que $\Delta G < 0$, lo que implica que termodinámicamente la reacción es posible, por lo que el B_2O_3 se reduce formando recubrimientos de boruros. Si el soluto es ferro-vanadio, el cálculo de energía libre a 1000° C de la reacción con B_2O_3 es:



Con lo que el cambio de energía libre es:

$$\Delta G_{1273} = (0 + (-146)) - (-154 + 0) = +8 \text{ kcal}$$

Este valor de energía indica una reacción exotérmica, lo que implica que la reacción no se produce espontáneamente. En estas condiciones, lo más probable termodinámicamente es que el vanadio metálico se combine con el carbono del sustrato, produciendo carburo de vanadio [29,30, 31]. El bórax (B_2O_3) en la reacción reduce el óxido del metal agregado a la mezcla produciendo un efecto de limpieza de las superficies del sustrato, con lo que se facilita el depósito de los recubrimientos de carburo.

A partir de los ejemplos expuestos, se puede establecer que el factor que tiene un alto porcentaje en la formación de carburos en la superficie de un acero es la energía libre de formación. En la tabla 1.1 se indican los valores de estas energías para óxidos y carburos.

Tabla 1. Valores de las energías libres de formación de óxidos y carburos [25]

Óxido	ΔG (Kcal / mol de O_2)	Carburo	ΔG (Kcal / mol de C)
CaO	-242	ZrC	-62
La ₂ O ₃	-234	UC	-42
MgO	-220	TiC	-53
ZrO ₂	-204	ThC ₂	-33
Al ₂ O ₃	-203	ThC ₃	-28
TiO	-190	U ₂ C	-25
B ₂ O ₃	-154	VC	-25
SiO ₂	-154	Mn ₃ C	-22
V ₂ O ₃	-146	Cr ₂₃ C ₆	-18
NbO	-144	Cr ₇ C ₆	-16
MnO	-140	CaC ₂	-14
CoO	-63	Na ₂ C ₂	-11
		NbC	-32

2. Efectos de los parámetros de depósito en el método TRD

La optimización del método TRD involucra controlar parámetros tales como la temperatura del baño, tiempo de depósito y tiempo de inmersión, los cuales afectan la calidad del recubrimiento producido.

En la figura 4 se ilustran las imágenes registradas con un microscopio óptico de un recubrimiento de Nb-Cr obtenido en aceros para herramienta AISI D2. En las micrografías se evidencia que el espesor de capa obtenida se incrementa monótonamente a medida que aumenta el tiempo de tratamiento.

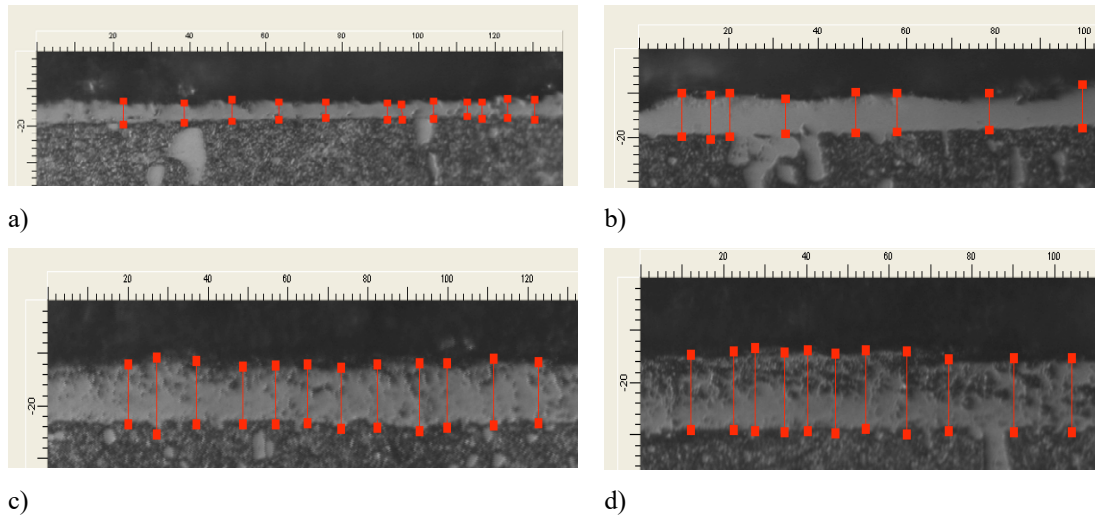


Figura 4. Micrografías de microscopio óptico del conjunto Nb-Cr tratado térmicamente a 1020 °C, durante: a) 2 h, b) 3 h, c) 4 h, y d) 5 h

En la figura 5 se grafican los espesores promedio obtenidos en la muestra estudiada en la figura 3 (línea roja). Adicionalmente, se grafican dos muestras más, tomando como parámetro de estudio la temperatura del baño. La figura permite establecer que el espesor se incrementa al aumentar tanto el tiempo de inmersión, como la temperatura del baño.

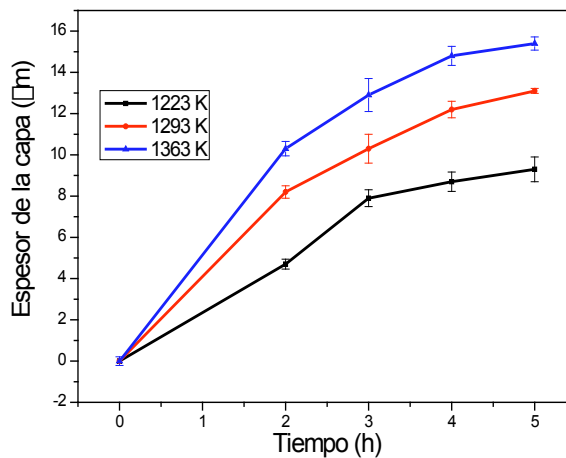


Figura 5. Espesor del recubrimiento de los carburos de Nb y Cr formados en el acero AISI D2, tomando como parámetro de estudio la temperatura del baño

Teniendo en cuenta que lo que se está estudiando es un fenómeno de difusión, el efecto que tienen el tiempo y la temperatura sobre el espesor del recubrimiento se determina mediante una relación de Arrhenius.

$$\frac{d^2}{t} = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4)$$

En la ecuación (4) d indica el espesor de la capa (cm), t el tiempo (s), Q determina la energía de activación (KJ/mol), T representa la temperatura absoluta (K), R indica la constante de los gases (J/molK) y K_0 es una constante (cm²/s).

La ecuación (4) se puede reescribir de la forma:

$$K = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}}, \text{ donde } \frac{d^2}{t} = K \quad (5)$$

La ecuación (5) representa una función lineal de pendiente K , entre el cuadrado del espesor y el tiempo de tratamiento. La figura 6 muestra esta dependencia para un recubrimiento de carburo de niobio-cromo crecido en un acero AISI D2.

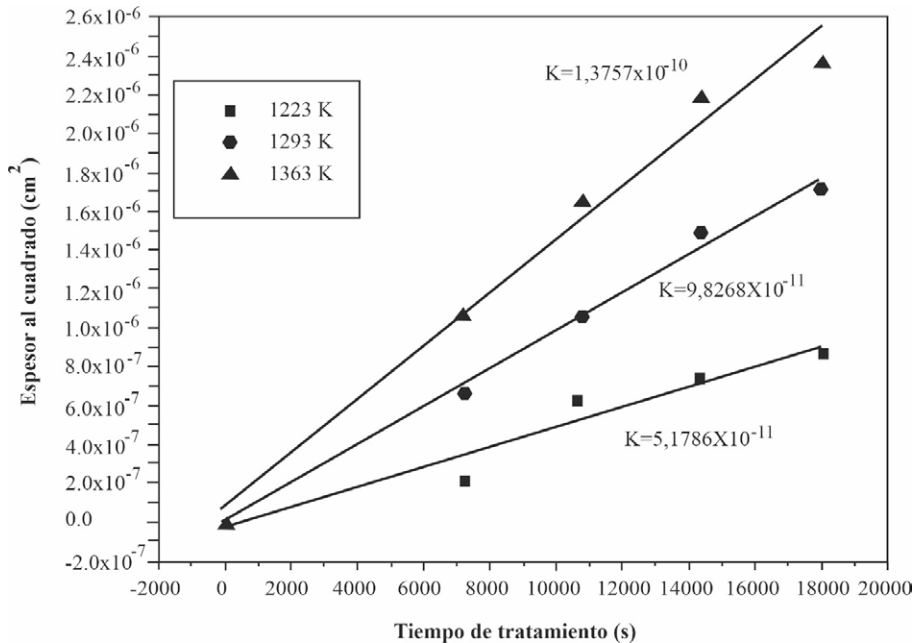


Figura 6. Relación entre el cuadrado del espesor y el tiempo de tratamiento

Finalmente, a partir de trabajos de investigación que se han realizado, se ha determinado que el sustrato influye en el crecimiento del recubrimiento. En la figura 7 se ilustra la dependencia del espesor del recubrimiento con la raíz cuadrada del tiempo en aceros de diferente contenido de carbono (ver tabla 2). El comportamiento lineal mostrado en la figura indica que el espesor del recubrimiento se incrementa con el tiempo de tratamiento y que las tasas de depósito son más altas en los aceros con mayor contenido de carbono [24].

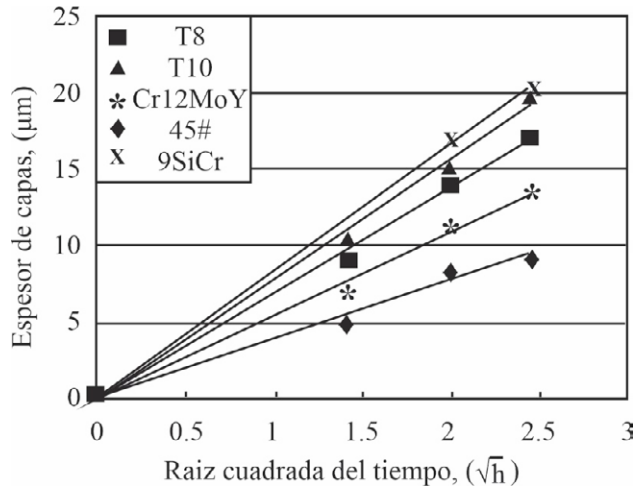


Figura 7. Espesor del recubrimiento en función de la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento [9]

Tabla 2. Composición de los aceros usados como sustratos en el método TRD

Acero	C	Cr	V	Si	Mn	Mo
45	0,43			0,24	0,58	
T8	0,79			0,25	0,30	
9SiCr	0,85	0,99		1,34	0,42	
T10	1,02			0,31	0,28	
<i>Cr₁₂MoV</i>	1,40	12,58	0,35	0,22	0,48	1,00

En la figura 8 a) se muestran microfotografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la sección transversal de recubrimientos de carburo de niobio. A partir de la escala de las microfotografías se puede establecer que el espesor del recubrimiento crecido en el acero AISI H13 (0,39 w% de C) es de $6,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$ y el espesor del

recubrimiento depositado sobre el acero AISI M2 (0,9 w% de C) es de $9,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$ (figura 8 b). Es importante aclarar que los recubrimientos fueron depositados en las mismas condiciones experimentales [8]. Estos resultados de espesor confirman lo establecido en los aceros consignados en la tabla 2.

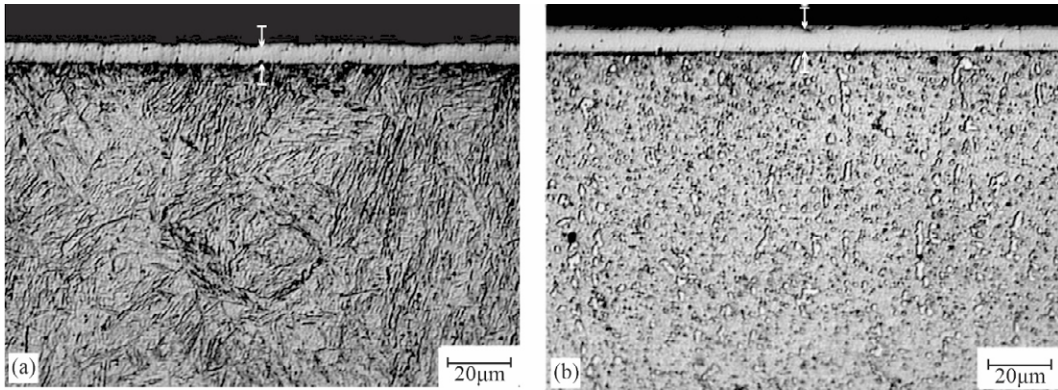


Figura 8. Micrografías de MEB que muestran la sección transversal de un recubrimiento de NbC depositado en a) acero AISI H13 y b) acero AISI M2

Además de la composición química del sustrato, se tiene que considerar su geometría, ya que entre más grande es el área por recubrir, se tiene una más alta probabilidad de colapso del recubrimiento, debido a que se tiene menor resistencia al choque térmico, lo que implica que la pieza puede llegar a distorsionarse [26].

3. Propiedades mecánicas de los recubrimientos de carburos producidos con TRD

Los carburos producidos por la técnica TRD alcanzan valores de durezas Vickers que se encuentran entre 1400 y 250 HV para sistemas binarios como los que se consignan en la tabla 3.

Tabla 3. Valores de dureza HV para carburos binarios obtenidos por TRD a 1020 ° C y 4 horas de tratamiento

Dureza	D2-Nb-4h-1020	H13-Nb-4h-1020	D2-V-4h-1020	H13-V-4h-1020	D2-Cr-4h-1020	H13-Cr-4h-1020
Promedio	2066	2074,33	2082	2117,3	1470,5	1459,66
Desviación estándar	55,32	79,26	82,9	48,12	111,2	117,2

En el caso de sistemas de carburos ternarios los valores de dureza aumentan en comparación con los obtenidos en los carburos binarios, aumento que está relacionado con el incremento de micro tensiones en el recubrimiento y con la disminución del tamaño del cristalito, que han sido evidenciados en estudios de microestructura. Estas dos contribuciones implican el incremento de la densidad de dislocaciones que dificultan deslizamientos entre ellas, lo que a nivel macroscópico se evidencia en un aumento de la dureza. En la tabla 4 se escriben los valores de durezas obtenidas para sistemas ternarios.

Tabla 4. Valores de dureza HV para carburos ternarios obtenidos con TRD a 1020 ° C y 4 horas de tratamiento

	NbV D2	VCr D2	Nb Cr D2	Nb Cr H13	V Cr H13
Promedio	3484,8	2230,8	2627,6	2521,3	2194
Desviación estándar	162,2	16,6	256,8	356,8	381
% Desviación estándar	4,6	0,7	9,8	14,2	17,4

La figura 9 muestra las curvas de coeficiente de fricción (COF) en función del tiempo de prueba, obtenidas a través de la técnica *pin-on disc* y las imágenes de microscopía confocal para cada uno de los recubrimientos de Nb-Cr depositado en los aceros AISI D2 y AISI H13. En las figuras se observa que el COF de los recubrimientos disminuye a valores de aproximadamente de 0,3, valor inferior si se le compara con los valores de 0,6 de los sustratos.

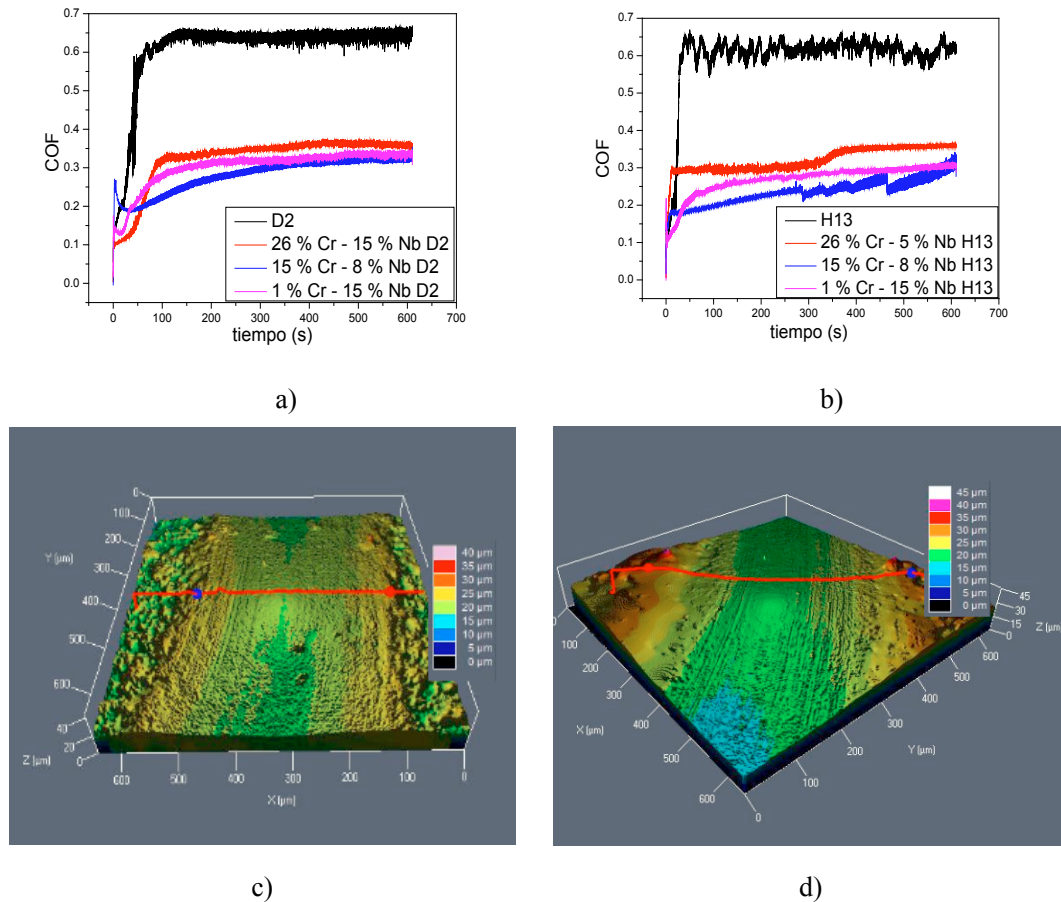


Figura 9. Coeficiente de fricción en función del tiempo medido en recubrimientos de carburos ternarios Nb-Cr crecidos sobre aceros AISI D2 y H13. a) recubrimientos Ni-Cr depositados sobre AISI D2, b) recubrimientos Ni-Cr depositados sobre AISI H13, c) imagen de microscopia confocal para el recubrimiento depositado sobre acero D2 y d) imagen de microscopia confocal de recubrimiento de Nb-Cr depositado sobre sobre H13

En las imágenes de microscopia confocal, en los dos sustratos se observan surcos en las pistas que se se generan cuando se produce desgaste abrasivo. En el recubrimiento obtenido en el acero H13 se aprecian zonas (colores verde y azul) mucho más profundas en donde el recubrimiento de carburo se ha desprendido completamente.

La figura 10 muestra una imagen de MEB de la huella de desgaste generada sobre un recubrimiento crecido en acero AISI D2. En la micrografía de MEB se evidencian canales generados por desgaste abrasivo; también se pueden apreciar algunos poros y partículas abrasivas que generan una morfología superficial propia del desgaste a dos cuerpos [32].

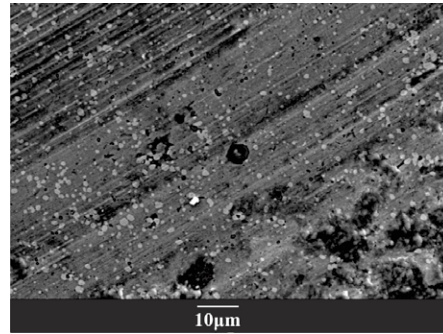


Figura 10. Detalle de la pista de desgaste producida en el recubrimiento de carburo de Nb-Cr depositado sobre acero AISI D2

La figura 11 muestra una imagen de MEB de la pista de desgaste de la muestra del recubrimiento analizado tribológicamente, acompañada del análisis de espectroscopia de rayos X dispersados (EDX), realizado con el fin de obtener un mapa de la composición química de la pista examinada. El análisis permite establecer que la pista de desgaste está compuesta mayoritariamente por niobio y cromo.

Los resultados del COF, los mecanismos de desgaste y de composición química permiten establecer que los recubrimientos producidos mediante el método TRD dejan partículas metálicas en la superficie del recubrimiento que afectan el desempeño tribológico del propio recubrimiento.

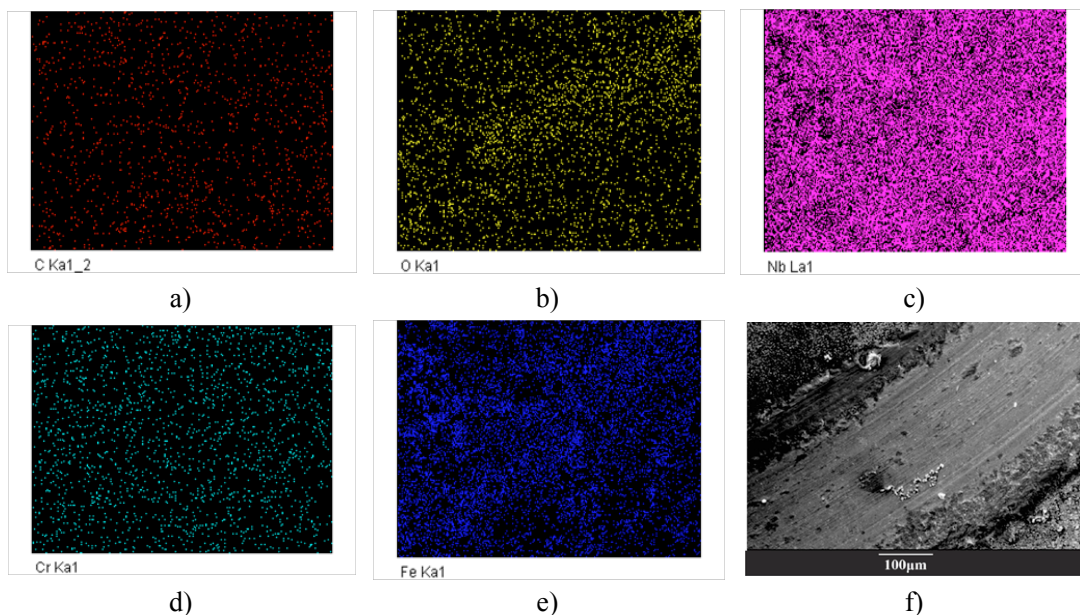


Figura 11. Mapeo de la pista de desgaste del recubrimiento Nb-Cr depositado sobre AISI D2. a) C, b) O, c) Nb, d) Cr, e) Fe, y f) micrografía MEB

3.1. Propiedades electroquímicas de las capas de carburos obtenidas con TRD

Las propiedades electroquímicas del conjunto recubrimiento-sustrato se determinan midiendo su velocidad de corrosión al ser sometido a un ambiente químicamente agresivo. Para realizar la medida se deben construir curvas de potencial contra corriente, las cuales se conocen en la literatura como curvas de polarización potenciodinámica o Tafel. Adicionalmente, se deben hacer pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Estas pruebas se realizan en una celda electroquímica que tiene tres electrodos inmersos en una solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente en un volumen de 100 ml y con área de exposición de 0,196 cm².

3.1.1. Pruebas de polarización potenciodinámica

Las curvas de polarización potenciodinámica del acero AISI D2 sin recubrir y recubierto con NbC, VC y Cr_xC_y se muestran en la figura 12 a (potencial contra corriente) y en la figura 12 b se muestran las que corresponden al acero H13 sin recubrir y recubierto con los mismos sistemas binarios depositados sobre el acero D2. La figura 12 a muestra que el potencial a circuito abierto en el acero D2 alcanza un valor de -0,8V y la corriente para este potencial es del orden de 10⁻⁹ A. Comparando estos valores con los obtenidos en los aceros recubiertos, se puede establecer que el sistema acero-carburo de cromo tiene el menor valor de corriente 3x10⁻¹⁰ A a un potencial de -0,6V. La división de los valores absolutos de voltaje y corriente determinan las resistencias a la corrosión, los cuales son del orden 10⁸ Ω en el acero y 10⁹ Ω en el acero recubierto con CrC. El acero recubierto con los otros carburos presenta valores de resistencias que tienen el mismo orden de magnitud de la resistencia del acero D2. Estos resultados permiten establecer que el carburo de cromo es un recubrimiento que resulta útil en procesos de protección contra la corrosión. En el caso del sistema acero H13-recubrimiento binario, la magnitud de los valores de resistencia es del orden de 10⁸ Ω, los cuales están por debajo del obtenido en el acero sin recubrir que es del orden 10⁹ Ω.

Para explicar estos resultados se debe acudir a técnicas de análisis químico superficial como la espectroscopia de fotoelectrones producidos por rayos X (XPS), técnicas de análisis de la morfología de la superficie como MEB y microscopia confocal. En el caso de los análisis XPS se determinó que durante el proceso de reacción química que se presentan en TRD producido con bórax, se forman óxidos de cromo (Cr₂O₃) y óxido de niobio (Nb₂O₅) [33,34]. Estos óxidos actúan como capas protectoras contra

la corrosión tanto en medios ácidos como básicos [35,36]. En el caso de los recubrimientos de vanadio, el análisis XPS determina la formación de óxido de vanadio (V_2O_5), óxido que se degrada en medios básicos [37,38,40, 41, 42, 43], lo que implica que su desempeño como capa protectora sea bajo. Adicionalmente, los análisis de microscopías de barrido y confocal indican que los recubrimientos del acero D2 son más densos y menos porosos que los recubrimientos depositados en el acero H13. Estos resultados explican el hecho de que presenten valores de resistencia más altos en el conjunto acero D2-recubrimientos binarios.

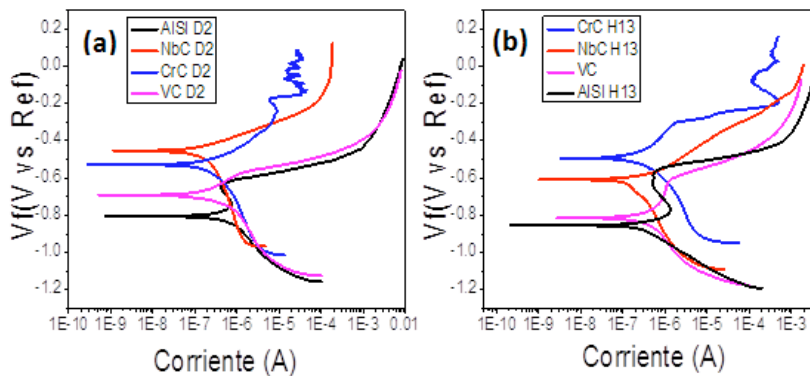


Figura 12. Curvas de polarización potenciodinámica de los aceros y los carburos binarios.
a) Acero AISI D2 b) Acero AISI H13

Conclusiones

En este trabajo se presentaron los mecanismos de depósito de carburos de metales de transición (Cr, Nb y V) sobre aceros con contenidos de carbono mayores a 0.3 %, específicamente los aceros para herramientas AISI D2 y el acero AISI H13 mediante la técnica TRD y además se discutieron propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas del conjunto acero-recubrimiento. En general, se determinó que los carburos depositados presentan buena adherencia, altas durezas (1400 – 2100 HV) y resistencia a la corrosión un orden de magnitud más alto que la del acero AISI D2. Adicionalmente, la técnica TRD se presenta como una alternativa para producir recubrimientos de carburos en aceros para herramientas sin recurrir a los elevados costos que se deben asumir al utilizar técnicas tradicionales como PVD o CVD.

Agradecimientos

Los autores externan su gratitud a la Dirección de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su apoyo para el desarrollo de este proyecto a través de los Programas PAPIME PE100218 “Programa para la Actualización y Mejora de la Enseñanza y Aprendizaje de temas de Materiales, Manufactura e Ingeniería de Superficies”, PAPIIT IT101318 “Desarrollo de Tecnologías de Superficie para la Optimización de Componentes y Sistemas” y PAPIIT IT101221 “Desarrollo de Tecnologías Alternativas de Modificación de Superficies para la Mejora de Materiales de Potencial Industrial”.

Referencias

- [1] D.H. Kuo, K.W. Huang, *Surf. Coat. Technol.* 135 (2001) 150–157.
- [2] J.L. He, Y.H. Lin, K.C. Chen, *Wear* 208 (1997) 36–41.
- [3] Y.L. Su, W.H. Kao, *Wear* 223 (1998) 119–130.
- [4] S.C. Lim, C.Y.H. Lim, K.S. Lee, *Wear* 181–183 (1995) 901–912.
- [5] T. Arai, “Thermo-reactive deposition/diffusion process”, in: *ASM Handbook: Heat Treating*, ASM International, Materials Park, OH, vol. 4, 1991, pp. 448–53.
- [6] Arai T. “Development of carbide and nitride coatings by thermoreactive deposition and diffusion”, in: *3rd International Surface Modification Technologies Conference*, Neuchatel, Switzerland, 28 August–1 September; 1989. p. 587–97.
- [7] Arai T, Fujita H, Sugimoto Y, Ohta Y. “Diffusion carbide coatings formed in molten borax systems (reaction in borax bath and properties of carbide coated steel)”, in: *85 ASM’s International Conference on Surface Modifications and coatings* (Materials week ’85), Toronto, Ont., Canada, 14–16 October; 1985. p. 1–7.
- [8] C.K.N. Oliveira a,b, R.M. Munoz Riofano c, L.C. Casteletti c *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 5140–5144.
- [9] C.K.N. Oliveira a,b, R.M. Munoz Riofano c, L.C. Casteletti c. *Materials Letters* 59 (2005) 1719– 1722.
- [10] C.K.N. Oliveira a,b, R.M. Munoz Riofano c, L.C. Casteletti c. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1880–1885.
- [11] Saduman Sena,*; Ugur Sena, Cuma Bindal, *Surface & Coatings Technology* 191 (2005) 274– 285.
- [13] Ugur Sen, *Materials Chemistry and Physics* 86 (2004) 189–194.
- [14] X.S. Fan, Z.G. Yang, Z.X. Xia, C. Zhang, H.Q. Che. “The microstructure evolution of VC coatings on AISI H13 and 9Cr18 steel by thermo-reactive deposition process”. *Journal of Alloys and Compounds* 505 (2010) L15–L18.

- [15] H. Tavakoli, S.M. Mousavi Khoie. "An electrochemical study of the corrosion resistance of boride coating obtained by thermo-reactive diffusion". *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 1134-1138.
- [16] C. Aguzzoli, C.A. Figueroa, F.S. de Souza, A. Spinelli, I.J.R. Baumvol. "Corrosion and nanomechanical properties of vanadium carbide thin film coatings of tool Steel". *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 2725-2731.
- [17] T. Arai and N. Komatsu, "Carbide Coating Process by Use of Salt Bath and its Application to Metal Forming Dies", in *Proceedings of the 18th International Machine Tool Design and Research* [18] T. Arai, "Carbide Coating Process by Use of Molten Borax Bath in Japan", *J. Heat Treat.*, Vol 18 (No. 2), 1979, p 15-22.
- [19] T. Arai, H. Fujita, Y. Sugimoto, and Y. Ohta, "Vanadium Carbonitride Coating by Immersing into Low Temperature Salt Bath", in *Heat Treatment and Surface Engineering*, George Krauss, Ed., ASM International, 1988, p 49-53.
- [20] I.E. Campbell, V.D. Barth, R.F. Hoekelman, and B.W. Gonser, "Salt Bath Chromizing", *J. Electrochem. Soc.*, Vol 96 (No. 4), 1949, p 262-273.
- [21] T. Arai, J. Endo, and H. Takeda, "Chromizing and Boriding by Use of a Fluidized Bed", in *Proceedings of the International Congress' 5th Heat Treatment of Materials Conference*, 20-24 Oct 1986, p 1335-1341.
- [22] Z. Glowachi and K. Jastrzebowski, "Karbiddbildungen und-umwandlungen beim Vanadieren", *Neue Hütte*, Vol 29 (No. 6), 1984, p 220-222.
- [23] F. Hoffmann and O. Schaaber, "Erzeugung von Schutzschichten auf Eisenwerkstoffen durch Eindiffusion von Niob", *Härt.-Tech. Mitt.*, Vol 32 (No. 4), 1977, p 181-191[7]. F. Hoffmann and O. Schaaber, "Erzeugung von Schutzschichten auf Eisenwerkstoffen durch Eindiffusion von Niob", *Härt.-Tech. Mitt.*, Vol 32 (No. 4), 1977, p 181-191.
- [24] X. Liu, H. Wang. D. Li, Y. Wu, "Study on kinetics of carbide coating growth by thermal diffusion process", *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 2414-2418[9]. X. Liu, H. Wang. D. Li, Y. Wu, "Study on kinetics of carbide coating growth by thermal diffusion process", *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 2414-2418.
- [25] Castro, Álvaro. *Principios de los tratamientos superficiales aplicados a los aceros*. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 2000.
- [26] Steve Harper and Tohru Arai. *Die Casting Engineer*, March/April 2000 issue.
- [27] Xiujuan Liu, Huachang Wang, Dongwei Li, Yanxi Wu, *School of Material Science and Engineering*, 81# Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China.
- [28] V.F. Loskutov, V.G. Khizhnyak, V.N. Pisarenko, *Steel USSR* 9 (7) (Jul 1979) 367.
- [29] T. Arai, Komatsu, Mizutani, *Journal of the Japan Institute of Metals*. Vol. 39 (1975) p. 247-255.

- [30] Komatsu, Mizutani, *Journal of the Japan Institute of Metals*. Vol. 41 (1977) p 68-72.
- [31] Komatsu, Mizutani, *Journal of the Metal Finishing Society of Japan*. Vol. 28 No 2 (1977) p 35-39.
- [32] K. Adachi, I.M. Hutchings, *Wear* 255 (2003) 23.
- [33] Hongbing Liu, Jie Tao, Jiang Xu, Zhaofeng Chen, Qiang GaoHongbing Liu, Jie Tao, Jiang Xu, Zhaofeng Chen, Qiang Gao. *Surface & Coatings Technology* 204 (2009) 28–36
- [34] D. Toma, W. Brandl, G. Marginean, *Surf. Coat. Technol.* 138 (2001) 149.
- [35] S.H. Mujawar, A.I. Inamdar, C.A. Betty, V. Ganesan, P.S. Patil, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4899.
- [36] S.H. Mujawar, A.I. Inamdar, S.B. Patil, P.S. Patil, *Solid State Ionics* 177 (2006) 3333.
- [37] F. M. Al-Kharafi and W. A. Badawy. *Electrochimica Ad*, Vol. 42, No. 4, 579-586, pp. 1997.
- [38] Xiaowei Zhou, Guangming Wu, Guohua Gao, Chaojun Cui, Huiyu Yang, Jun Shen, Bin Zhou, Zhihua Zhang. *Electrochimica Acta* 74 (2012) 32– 38.
- [39] F.Castilejo, J.J. Oaya and J.E. Alfonso. “Electrochemical and wear behavior of niobium-vanadium carbide coatings produced on AISI H13 tool steel through thermo-reactive deposition/diffusion”. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, vol. 24 N° 2, 2016, pp. 206-214.
- [40] F.E. Castillejo, D.M. Marulanda, J.J. Olaya , J.E. Alfonso. “Wear and corrosion resistance of niobium–chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD”. *Surface & Coatings Technology* 254 (2014) 104 –111.
- [41] Fabio Enrique Castillejo, Jhon Jairo Olaya , José Manuel Arroyo-Osorio. “Nb–Cr complex carbide coatings on AISI D2 steel produced by the TRD process”. *J Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* (2015) 37:87–92.
- [42] D.M. Marulanda, D. Toro, F.E. Castillejo, B.A. Páez-Sierra, J.J. Olaya. “Properties and in-service performance of components related with thermo reactive deposition/diffusion”. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, vol. 26 N° 3, 2018, pp. 440-447.
- [43] Fabio Castillejo, Jhon Jairo Olaya and Jose Edgar Alfonso. “Wear and Corrosion Resistance of Chromium–Vanadium Carbide Coatings Produced via Thermo-Reactive Deposition”. *Coatings* 9(4):215 · March 2019.

Tratamientos termoquímicos alternativos

A. Barba-Pingarrón¹, R. González-Parra¹, G. Agredo-Díaz², N. Ortiz-Godoy²,
R. Valdez-Navarro¹, M. A. Hernández-Gallegos¹, U. Ordoñez³

¹*Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA). Depto. de Ingeniería de Diseño y Manufactura. División de Ingeniería Mecánica e Industrial. Facultad de Ingeniería. UNAM.*

²*Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. Fundación de Metales Ofir S.A.S.*

³*Instituto Superior José Antonio Echeverría- La Habana, Cuba.*

E-mail: arturo.barba@ingenieria.unam.edu

1. Introducción

Los materiales metálicos deben responder cada vez más a exigencias más rigurosas de condiciones de trabajo, particularmente en lo referente a temperaturas más elevadas, pares de fricción más severos, medios corrosivos más agresivos, entre otras. Dado que la superficie controla la vida en servicio en muchas de estas aplicaciones, el objetivo de este tipo de procesos es el de desarrollar una serie de propiedades funcionales que sean diferentes a las del material base en aspectos como las propiedades mecánicas, químicas, físicas, eléctricas, electrónicas, magnéticas o mecánicas. Los tratamientos termoquímicos emplean los fenómenos asociados a la difusión de carácter térmico para incorporar átomos metálicos o no metálicos en la superficie de un material con el objeto de modificar sus propiedades y respuestas químicas, sus propiedades y su microestructura.

Los tratamientos termoquímicos forman parte de la fabricación de una muy importante serie de elementos mecánicos tales como engranes, flechas, cigüeñales y muchos otros más que en años recientes han adquirido mayor notoriedad debido a diversos avances que se han desarrollado en diferentes entidades. En este capítulo se recordarán brevemente algunos de los tratamientos termoquímicos convencionales y se enfatizarán algunos de los avances más significativos en este campo.

En principio, los tratamientos termoquímicos que se aplican comúnmente en la industria son: la carburización (también conocida coloquialmente como cementa-

ción), la nitruración y la carbonitruración, con diferentes variantes en estados sólido, líquido y gaseoso. Estos procesos son favorables en términos de emplear átomos de tamaños muy pequeños (C y N) que pueden difundir más fácilmente. Los mecanismos fundamentales que operan son, por un lado, el enriquecimiento superficial en los elementos que se difunden y por el otro, en muchos de los casos, la formación de compuestos de elevada dureza (carburos, nitruros, boruros, etc.). Durante muchos años el sustrato sobre el que se aplicaron estos tratamientos fueron, fundamentalmente, los aceros de diferentes tipos y, de hecho, los procedimientos se dirigían a tipos de acero en particular. Por ejemplo, la carburización está destinada a aceros de bajo contenido de carbono, en tanto la nitruración se dirigía a aceros de contenido medio de carbono y con la necesaria presencia de elementos que son fuertes formadores de nitruros, tales como vanadio, aluminio o cromo, por mencionar algunos de los más relevantes.

El objetivo básico de estos tratamientos fue el de proporcionar, principalmente, resistencia al desgaste para la mayoría de sus posibles aplicaciones y, en algunos casos, se podía añadir alguna mejora en otras propiedades, como resistencia a la fatiga (nitruración) o mejoría en la resistencia a la corrosión.

Una amplia descripción de estos tratamientos “convencionales” puede encontrarse en referencias como [1] [2] [3]

2. Notas breves de algunos tratamientos termoquímicos alternativos o de reciente aparición

2.1. Borurado

El borurado de aceros ha tenido un desarrollo importante en los últimos años en muchos sitios del mundo, debido a que su implementación permite que las piezas puedan ser usadas en aplicaciones más exigentes particularmente en lo referente a su resistencia al desgaste y que su vida útil sea mayor que aquellas que tienen otro tipo de procesos termoquímicos.

En años más recientes ha sido posible desarrollar todo un grupo de procesos, en opciones sólido, líquido o gaseoso, aunque esta última opción, por ahora, enfrenta dificultades tecnológicas y ambientales que hacen poco viable su uso extendido. La posibilidad más desarrollada es el borurado, incluso a nivel industrial, en algunos

países de Europa y Asia, así como en Estados Unidos e incipientemente en países como México. Se emplea una pasta y fundamentalmente se ha generado un amplio y valioso trabajo a través de la labor del Grupo de Ingeniería de Superficies de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica del Instituto Politécnico Nacional, encabezado por el Dr. Ivan Enrique Campos.

De modo semejante a lo que ocurre en la nitruración, en el borurado (también mencionado como boración o boruración) se pueden generar, cuando se realiza sobre aceros o fundiciones, boruros de hierro de alta dureza. Un adecuado control de las condiciones del proceso puede permitir la formación de una capa constituida solo por el boruro menos frágil.

Una de sus aportaciones valiosas (y otros desarrollos en este campo) es la posibilidad de aplicación de estos tratamientos sobre otros sustratos, tales como fundiciones, aleaciones de base níquel, aleaciones de titanio, entre otras. Una síntesis de algunos aspectos distintivos y representativos de estos procesos “convencionales” se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Algunas características distintivas de diversos tratamientos termoquímicos convencionales [3]

Características	Clasificación	Aporte de un elemento			Aporte simultáneo de 2 elementos
		Cementación C	Nitruración N	Boruración B	Carbonitruración C,N
De acuerdo al número de elementos aportados					
Por la temperatura a la que se realiza	Alta	900 °C		800-1050 °C	850 °C
	Baja		490-580 °C.		
Medios de aporte	Gaseosa	Metano, propano y gas natural	Disociación de NH ₃ , en N e H.		Fuente de Nitrógeno
	Líquida	Cianuros de Na y Ba	Cianuros y cianatos		
	Sólida			Carburo de boro	Fuente de carbono
	Iónica	CH _n ⁺ hidrocarburos ionizados n=1, 2, 3, 4.	N ²⁺		

Un ejemplo de una capa de borurado sobre un acero al carbono se puede observar en la figura 1 [5].

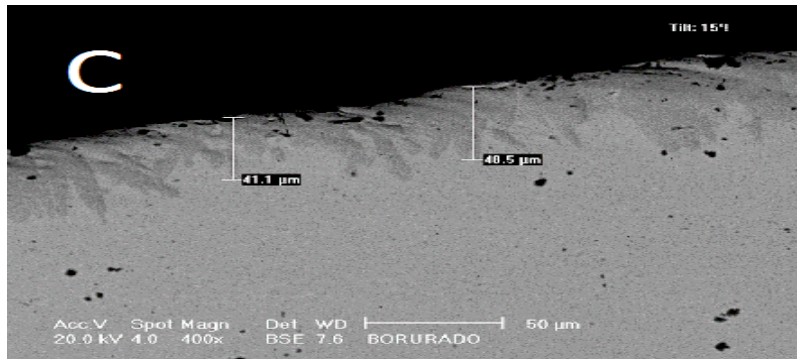


Figura 1. Imagen de la capa de borurado sobre un acero al carbono AISI 1045 llevado a cabo a 950°C, durante 5 horas donde se distingue la morfología aserrada de la capa, que típicamente se presenta en aceros al carbono y de baja aleación. SEM, 400 X. BSE [5]

El proceso de borurado es un tratamiento termoquímico de endurecimiento superficial, en el cual átomos de boro son difundidos en un sustrato metálico para generar una capa de boruro metálico en la superficie de este, lo cual va a proporcionar una variedad de propiedades en la superficie, como alta dureza, elevada resistencia al desgaste, en muchos casos, un aumento de la resistencia a la corrosión, dando como consecuencia que, en una gran cantidad de oportunidades, se incremente el tiempo de vida del material del sustrato. Por todo lo anterior, el borurado se ha utilizado para sustituir en muchas aplicaciones a los tratamientos convencionales de carburización, nitruración y carbonitruración. Sin embargo, solo las técnicas en pasta y en polvo son capaces de ser procesadas en varias aplicaciones, mientras que otras técnicas como líquido y gas son poco viables de utilización debido, entre otras cosas a su toxicidad.

El borurado puede ser aplicado en superficies regulares, así como en un área específica de la superficie. El proceso puede proporcionar un procedimiento de bajo costo y productos de muy alta calidad, lo cual puede redituarse en algo muy benéfico desde el punto de vista comercial. Además, el proceso de borurado puede ser combinado con otros tratamientos térmicos o termoquímicos para producir capas de boruro de múltiples componentes los que pueden otorgar las mejores características en la superficie del material en cuestión.

Las aleaciones y fundiciones expuestas al tratamiento de borurado pueden convertirse en materiales resistentes al desgaste, a la abrasión y a la corrosión en algunos medios, debido, entre otras razones, a su extrema dureza en la superficie, además de que disminuye el riesgo por emisiones contaminantes, en comparación de tratamientos que requieren de baño de sales, siendo aplicables en sistemas neumáticos, componentes de máquinas para procesar plásticos, rodamientos y cojinetes para

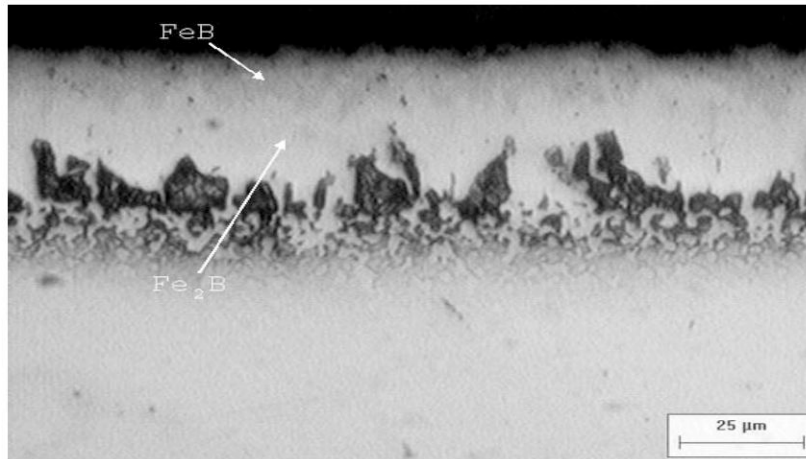


Figura 3. Capas de FeB y Fe₂B formadas durante el proceso de borurado de un acero para herramientas AISI M2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) BSE.

Las capas boruradas poseen una serie de ventajas sobre las capas endurecidas convencionalmente. Una de ellas es que tienen valores de extrema dureza (entre 1450 y 4000 Vickers), con altos puntos de fusión de las partes constituyentes. La dureza de las capas boruradas producidas en aceros al carbono es mayor que la realizada por otros tratamientos convencionales y es posible mantenerla a mayores temperaturas que, por ejemplo, la de los nitrurados. También es mayor que la del acero de herramientas endurecido y es equivalente a la del carburo de tungsteno. El borurado es idóneo cuando se requieren componentes especiales con alta dureza, resistencia a la corrosión y mano de obra más económica.

Una desventaja de estos procesos es que cuando se necesita eliminar parcialmente la capa borurada, con el objetivo de cumplir exigencias de tolerancias más estrictas, solo puede lograrse por medio del lapeado con diamante, puesto que el granallado causa fracturas en la capa; es por ello que el borurado es efectuado con más frecuencia para piezas con una sección transversal grande. En cuanto a las propiedades de fatiga, cuando se trata de cargas considerables de piezas aleadas y boruradas, son bajas en comparación con las de los aceros sometidos a cementación y nitruración; por lo que el borurado de engranajes se emplea cuando las cargas transversales son mínimas.

Es de suma importancia establecer que, en aplicaciones industriales, la presencia de una sola fase Fe₂B es deseable en comparación con una bicapa tipo FeB/Fe₂B. La presencia de un sistema FeB-Fe₂B, propicia la formación de grietas en la interfase de

crecimiento, provocado ello por la diferencia de los coeficientes de dilatación térmica ($\text{FeB} = 23 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ versus $\text{Fe}_2\text{B} = 7.85 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) de ambas fases, generando esfuerzos residuales de compresión y tracción durante el crecimiento de los boruros [4,5].

2.2. Aluminizado

El aluminizado se ha desarrollado como una opción, usualmente realizada en sólido (conocido como aluminizado en caja), que tiene como propósito proteger contra la corrosión y la oxidación a alta temperatura.

Se han desarrollado diversos procesos de aluminizado en caja, a través del enriquecimiento de la capa superficial de los aceros, consiguiendo una elevada concentración de Al para formar aluminuros de hierro (si el sustrato es ferroso), con el fin de generar una zona de alúmina y de esta manera mejorar la resistencia a la corrosión en medios de elevada corrosividad, especialmente oxidantes a elevadas temperaturas.

El aluminizado se realiza normalmente a altas temperaturas cuando el acero está en fase de austenita. Esto se puede lograr en aceros a temperaturas superiores a $800 \pm ^\circ\text{C}$ (típicamente en el rango de 800 a 1000°C), aunque recientemente se viene buscando el desarrollo de procesos a temperaturas menores (por debajo de 700°C), a fin de evitar algunos posibles problemas de precipitación de carburos, crecimiento de tamaño de grano, etc., con una duración de varias horas a decenas de horas para el proceso de aluminizado utilizando polvos de aluminio y de alúmina (más un activador), que es la combinación más comúnmente utilizada en la industria. Un ejemplo de una capa lograda por un proceso de baja temperatura se presenta en la figura 4 [6].

Los aceros aluminizados se emplean en aplicaciones tales como refinerías, cintas transportadoras, intercambiadores de calor, etc. La cinética del proceso de aluminizado está controlada por varios parámetros que afectan la microestructura, el espesor y, consecuentemente, las propiedades protectoras de la capa de aluminuros. Estos parámetros incluyen tiempo y temperatura de tratamiento, contenido de aluminio y naturaleza de la mezcla de polvos empleada, tipo y contenido de activador y finalmente, las características del propio sustrato [6].

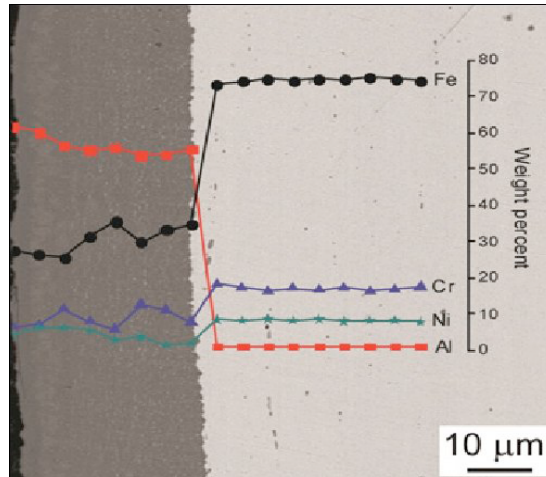


Figura 4. Capa de aluminizado de un acero inoxidable luego de un proceso a 550°C, 6 horas. SEM EDS and BSE [6].

La figura 5 presenta una evidencia de la presencia de aluminuros de hierro en las capas.

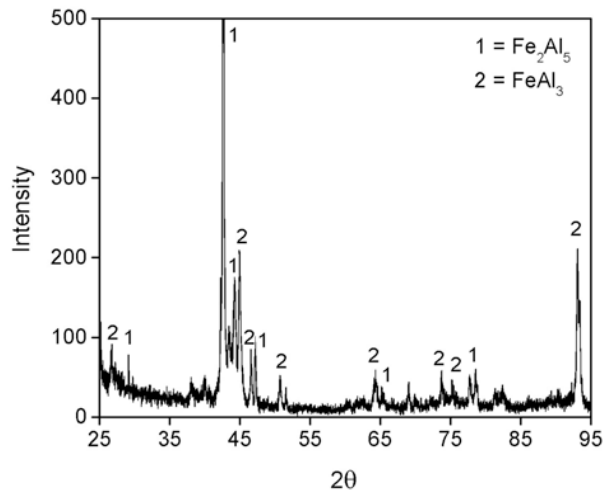


Figura 5. Difractograma de difracción de rayos de un acero inoxidable aluminizado, al cabo de 6 horas a 550°C, mostrando la presencia de las fases Fe_2Al_5 y FeAl_3 en la capa [6]

2.3. Desarrollo de capas ricas en zinc (*sherardizado*)

Existen diversas tecnologías para conseguir la presencia del zinc, en diferentes proporciones, en la superficie de variados sustratos metálicos (proyección térmica, galvanizado por inmersión en caliente, primer zincado electrolítico, capas ricas en zinc mediante tratamientos termoquímicos, los que proporcionan variados espeso-

res), en razón de la protección contra la corrosión que puede brindar este elemento químico solo o combinado con metales como el aluminio o el níquel, y recientemente el magnesio, por mencionar algunos de los más importantes.

Particularmente, se ha dado la nominación de *sherardizado* al tratamiento termoquímico por medio del cual, empleando polvo de zinc adicionado de un activador, se genera una capa rica en zinc sobre aceros, con lo que se mejora tanto su resistencia a la corrosión como al desgaste. Sus aplicaciones se han dado en la industria automotriz, de manera preponderante. Una de las características distintivas de este procedimiento es la utilización de una temperatura baja (desde procesos con temperaturas ligeramente menores a los 400°C hasta poco más de 450°C). [8,9].

El resultado del proceso sobre diversos aceros se puede reflejar en la figura 6, en la que se puede observar la relación entre las fases obtenidas en diversas zonas del recubrimiento y el diagrama de fases Zn-Fe correspondiente [8, adaptado].

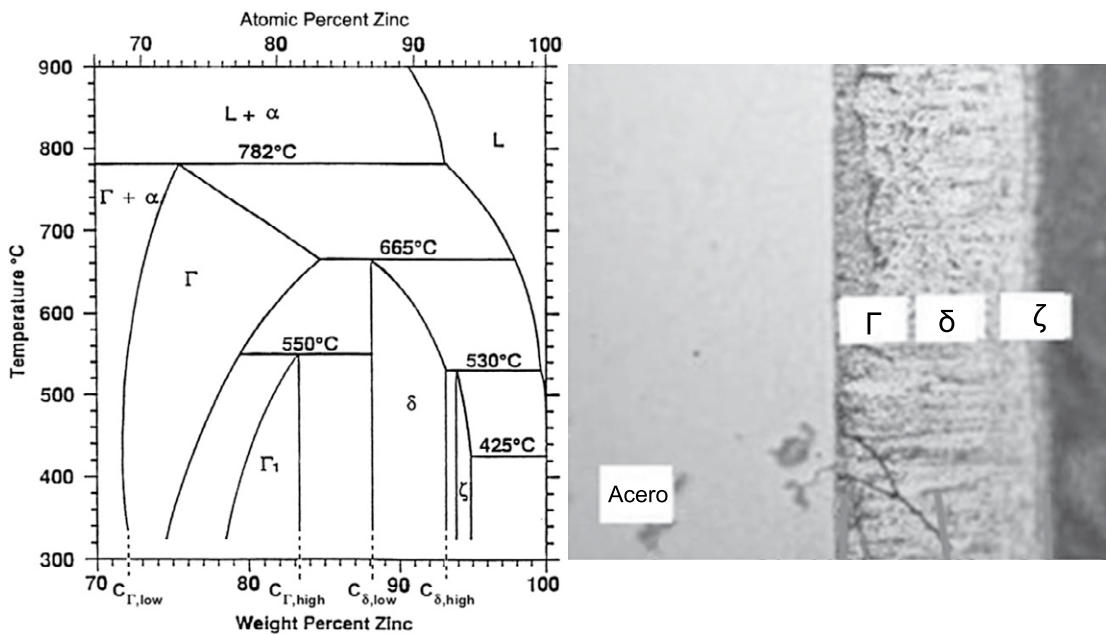


Figura 6. Relación entre el diagrama de fases Zn-Fe de un acero sometido a un proceso de *sherardizado* y las fases generadas como producto de la aplicación del proceso [adaptado de 8]

Un trabajo reciente [10] presenta los resultados asociados a la obtención de capas ricas en zinc sobre aleaciones de cobre. En este trabajo se lograron mejoras destacables en la resistencia al desgaste de latones y bronce, asociadas a la generación de una fase de alta dureza de tipo Zn-Cu (figuras 7, 8, 9).



Figura 7. Condición de muestras de latón antes y después del proceso de tratamiento de difusión de zinc [10]

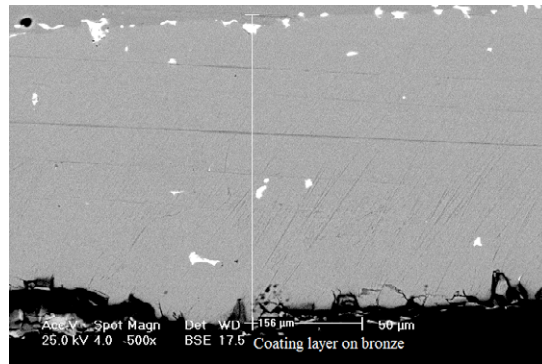


Figura 8. Capa rica en zinc sobre bronce obtenida por difusión de zinc, 8 horas a 400°C, microscopía electrónica de barrido SEM, BSE

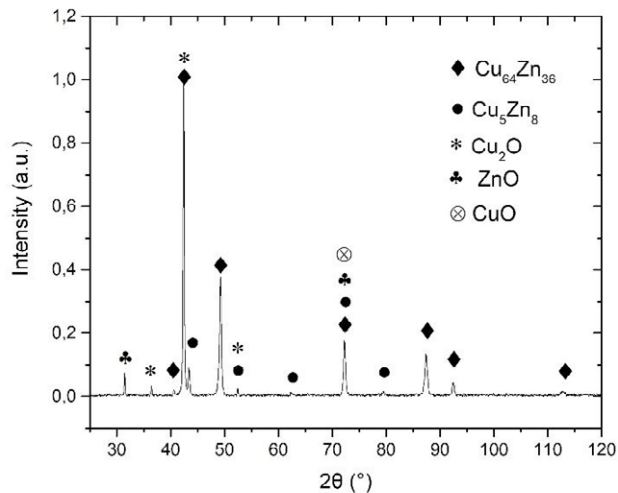


Figura 9. Difractograma de capa rica en zinc obtenida sobre un latón luego de un tratamiento termoquímico empleando polvo de zinc, 8 horas a 400°C. Se evidencia la presencia de óxidos de Zn y Cu y dos fases del sistema Zn-Cu, una de ellas responsable del incremento de dureza del revestimiento

2.4. Nitruración iónica

En el campo de los tratamientos termoquímicos, la nitruración convencional es un procedimiento de endurecimiento superficial en el que, por medio de la absorción de nitrógeno, se consiguen durezas extraordinarias en la periferia de las piezas (que se encuentran normalmente en estado de temple y revenido, antes del proceso), mediante la formación de nitruros, donde el núcleo central quedará con una resistencia elevada y será capaz de resistir, durante su aplicación, las cargas que le transmitirá la capa exterior dura. Con ello se consigue aumentar la resistencia al desgaste y a la fatiga (lo cual está asociado a la formación de esfuerzos de compresión en la superficie), mejorar la resistencia a la corrosión y retener la dureza aportada incluso a temperaturas del orden de los 500 °C. Este tratamiento no produce deformaciones en la pieza. La nitruración convencional se realiza a temperaturas comprendidas entre los 490 y los 580 °C, donde el porcentaje de nitrógeno que se puede difundir es muy bajo. A temperaturas más elevadas, la difusión de nitrógeno podría ser mayor, pero se obtendrían capas de solución sólida de nitrógeno sin formación de nitruros de los elementos aleantes, lo que carece de utilidad industrial. El estudio metalográfico de las capas nitruradas en algunas aleaciones como son los aceros es complicado debido a que los nitruros formados son de tamaño submicroscópico. La mayoría de los aceros existentes se pueden nitrurar, pero la dureza y la profundidad de capa están condicionadas por los elementos de aleación que los componen. Los elementos de aleación más afines al nitrógeno y por tanto más capaces de formar nitruros (Al, Cr, Mo, V y Ti) proporcionan una mayor dureza y la capa nitrurada que se obtiene es más uniforme y compacta [11].

Más recientemente, dentro de las alternativas de los procesos termoquímicos, se han desarrollado los tratamientos superficiales con plasma, lo que básicamente se puede definir como un gas ionizado en el que coexisten distintas partículas, denominadas especies, como electrones, iones o partículas neutras (átomos y moléculas en sus estados fundamentales o excitados) y fotones que lo convierten en un medio químicamente activo. Los denominados plasmas térmicos o plasmas de alta densidad de energía permiten fundir o vaporizar materiales en volumen con aplicaciones en procesos de soldadura, proyección térmica y procesamiento de materiales a alta temperatura. La tecnología del plasma se utiliza, en el ámbito de la modificación superficial, para la limpieza y activación superficial de cualquier material. También permite realizar endurecimiento superficial de los componentes metálicos, obteniendo recubrimientos funcionales, tribológicos, resistentes a la corrosión, a las al-

tas temperaturas y a la fatiga, tanto en herramientas de corte o de mecanizado como en componentes de motor o maquinaria. Estos procesos de modificación son de interés en sectores como el del automóvil, industria de la herramienta, del envasado y protección de alimentos, textil, biomédica y aeroespacial.

La nitruración iónica o por plasma es uno de ellos, y en la actualidad es el procedimiento más moderno para realizar una nitruración. En este caso, la introducción de nitrógeno proviene del plasma generado por una descarga luminiscente. Tras obtener un grado de vacío elevado en un reactor, se introducen hidrocarburos gaseosos a una presión que oscila, usualmente, entre los 0.1 y los 10 Torr. Se aplica una diferencia de potencial entre las paredes del reactor que actúan como ánodo, y las piezas que actúan como cátodo. Entonces, se genera un plasma que disocia el gas de tratamiento y los iones generados son proyectados sobre las piezas que van a tratar.



Figura 10. Observación del plasma generado en un equipo de nitruración iónica de una fundición nodular [21].

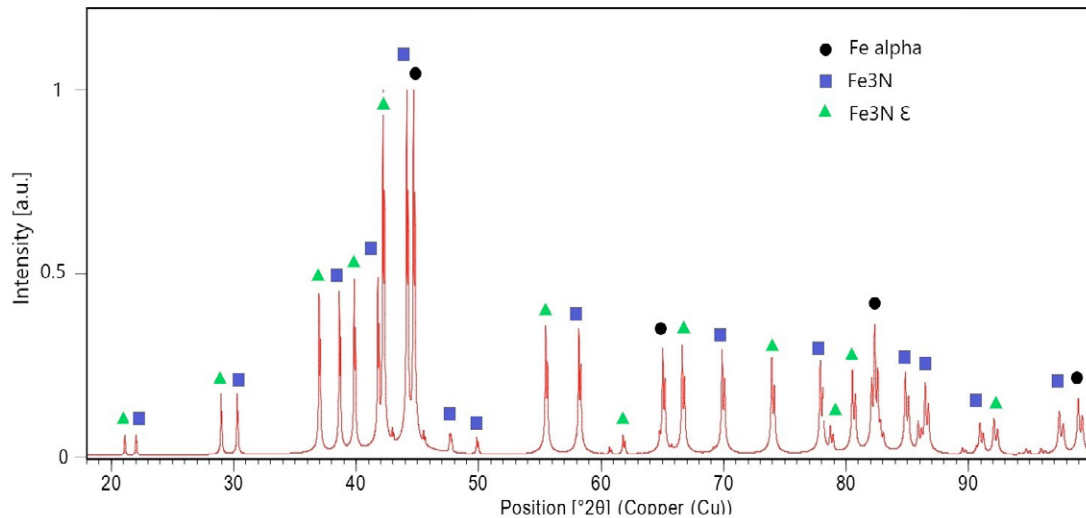


Figura 11. Difractograma de la capa producida por nitruración iónica sobre una fundición nodular, mostrando la evidencia de la presencia del nitruro de hierro Fe_3N [21].

Durante el tratamiento, la estructura de las primeras capas del material se encuentra condicionada a los elementos que se encuentran en la mezcla de gases. Si la mezcla está absolutamente exenta de carbono se forma una capa de fase única (γ). Si se adiciona un 0.5 % de carbono en la atmósfera de tratamiento, se obtiene una capa de fase única (ϵ). Por lo tanto, se puede obtener la capa más adecuada para las solicitudes de la pieza que se quiere tratar, en función de colocar las condiciones apropiadas. Gracias a la combinación adecuada de los gases de tratamiento se pueden obtener capas nitruradas exentas de la capa de combinación, es decir, únicamente compuestas por una zona de difusión. Este tipo de capas confiere una alta dureza superficial y también una gran tenacidad frente a posibles problemas de fragilidad en cantos y filos de corte.

Los principales factores que controlan las características del proceso de nitruración iónica son:

- El gas o mezcla de gases utilizados que definen las distintas especies que pueden generar plasma e incluso el modo de operación del plasma.
- La presión total o parcial y los flujos de gases.
- La naturaleza de la fuente de energía, que habitualmente son campos electromagnéticos, para acelerar, calentar, guiar y confinar las especies. La frecuencia y la potencia suministrada son los parámetros más importantes.

- El tiempo de exposición.
- La configuración del sistema donde se produce el plasma que incluye la presencia o no de electrodos, sus dimensiones y geometría, la cámara donde se introducen los gases, su volumen y sus materiales, la presencia de medios dieléctricos, etc.
- La composición y el carácter conductor o no del material que se va a tratar, su temperatura y su posición en la cámara.

Estos parámetros de control del proceso no son independientes entre sí y su relación con los parámetros característicos del plasma es compleja. Esta complejidad es una de las principales dificultades para el escalado a nivel industrial de los reactores desarrollados a nivel de laboratorio, pero también es el origen de la versatilidad del procesado por plasma.

La nitruración iónica o por plasma se ha aplicado ya desde hace tiempo con especial énfasis, sobre aceros inoxidable y aceros para herramientas, en general con bastante éxito y ello ha permitido su aplicación ya a nivel industrial en diferentes países [11-13]. En esos trabajos la formación de nitruros de hierro de diversos tipos genera modificaciones en las propiedades de los aceros tratados. Esa formación resulta favorecida por la mayor reactividad de los iones nitrógeno generados y puede suceder a menores temperaturas y resulta, asimismo, atractiva debido a ser ambientalmente más amigable que la nitruración convencional. Incluso, en el caso de algunos aceros para herramienta, la presencia de otros elementos aleantes, afines por el nitrógeno permite la formación de otros nitruros como el nitruro de cromo, por mencionar alguno.

Particularmente, hay una cantidad reducida de reportes sobre la aplicación de la nitruración convencional a otros materiales como fundiciones grises y nodulares, lo que ha sido una práctica orientada, especialmente, a mejorar la resistencia al desgaste y a la fatiga de estos grupos de materiales [16-17].

En cuanto a la nitruración por plasma de fundiciones y otras aleaciones, por ejemplo, de aluminio o de titanio, también son escasos los trabajos reportados en la literatura científica al respecto. Los procesos de nitruración iónica o por plasma se han aplicado [14-18] con la intención de incrementar la resistencia a la fatiga, al desgaste y a la corrosión de los componentes, con resultados alentadores.

Conclusiones

El desarrollo de tratamientos termoquímicos alternativos tales como el borurado, el aluminizado, la obtención de capas ricas en zinc o la nitruración iónica, amén de los procesos de difusión termorreactiva, de los que se habla en otro apartado de este capítulo, han permitido, por un lado ampliar la gama de sustratos sobre los que se pueden aplicar los tratamientos termoquímicos y ensanchar, asimismo, las características y mejorar diversas propiedades de los materiales, con lo cual su respuesta ante condiciones cada vez más severas se viene logrando, además con procesos más amigables con el medio ambiente.

Agradecimientos

Los autores (ABP, RGP, RVN, ACV y MAHG) externan su gratitud a la Dirección de Asuntos del Personal Académico por su apoyo para el desarrollo de este proyecto a través de los Programas PAPIME PE100218 “Programa para la Actualización y Mejora de la Enseñanza y Aprendizaje de temas de Materiales, Manufactura e Ingeniería de Superficies”, PAPIIT IT101318 “Desarrollo de Tecnologías de Superficie para la Optimización de Componentes y Sistemas” y PAPIIT IT101221 “Desarrollo de Tecnologías Alternativas de Modificación de Superficies para la Mejora de Materiales de Potencial Industrial”.

Referencias

- [1] F. Czerwinski. *Thermochemical Treatment of Metals*. En *Heat Treatment – Conventional and Novel Applications*, Cap 5. 2012. <http://dx.doi.org/10.5772/51566>.
- [2] S. San Miguel-Izaa, J. Camporredondo-Saucedo, L. Castruita-Avila, A. García-Lara. “Procesos Termoquímicos del Acero”. *Acta Química Mexicana*, 16, p.1-5 (2016).
- [3] E. Mittemeijer, M. Somers. *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering: Number 62. (2015).
- [4] I. E. Campos-Silva, G. A. Rodríguez-Castro. *Boriding to improve the mechanical properties and corrosion resistance of steels, Cap 18*. in *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering: Number 62. (2015).
- [5] O. Cortés. *Obtención de capas boruradas en aceros al carbono y aleados empleando borax como medio de aporte*. Tesis Ingeniería Mecánica. Universidad Nacional Autónoma de México. 2016.

- [6] W. Yutanorm, P. Juijerm. *Diffusion enhancement of low-temperature pack aluminizing on austenitic stainless steel AISI 304 by deep rolling process*. Kovove Mater. 54 2016 227-232. DOI: 10.4149/km 2016 4 227.
- [7] V. A. Ravi, T. K. Nguyen, J. C. Nava. "Aluminizing of steel to improve high temperature corrosion resistance". Cap. 21 en *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering: Number 62. (2015).
- [8] B. Chatterjee. *Sherardizing*. Metals Finishing. 102, 3, p. 40-46. (2004).
- [9] F. Natrup, W. Graf. *Sherardizing: corrosion protection of steels by zinc diffusion coatings*. Cap. 20 in *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering: Number 62. (2015).
- [10] C. Valdés, A. Barba, R. González, R.Valdéz, O. Alvarez, C.E. Cruz, D.G. Agredo, A. Covelo, M. A. Hernández. "Wear Resistance Improvement of Copper Alloys Using a Thermochemically Obtained Zinc-Rich Coating. *European Journal of Engineering Research and Science*. 5, 9, p. 1089-1096. (2020). DOI: <http://dx.doi.org/10.24018/ejers.2020.5.9.2070>.
- [11] M.Berg, C.V.Budtz-Jørgensen,H.Reitz, K.O.Schweitz, J.Chevallier, P.Kringhøj, J. Bøttiger. On Plasma Nitriding of Steels. *Surf and Coating Tech.* (2000), 124,1, 25.
- [12] A. Moreno, M. V. Leite y P. C. Borges. "Efecto de la Nitruración a Plasma en el Endurecimiento por Precipitación del Acero 15-5 PH". *Información Tecnológica* (2005) 16,2. 35.
- [13] M.A. Béjar, C. González. "Nitruración de Dientes de Engranajes en un Plasma de $N_2-H_2-CH_4$ ". *Materia* (2003). 8, 115.
- [14] P. Visuttipitukul, T. Aizawa. H. Kuwahara. "Advanced Plasma Nitriding for Aluminum and Aluminum Alloys". *Materials Transactions*, 44, 12 (2003). 2695 -2700.
- [15] A. Edrisy K. Farokhzadeh. *Plasma Nitriding of Titanium Alloys*. Capítulo 4 del Libro: *Plasma Science and Technology. Progress in Physical States and Chemical Reactions*. Edited by Tetsu Miano. Intech Open ISBN: 978-953-51-2280-7. (2016). DOI: 10.5772/61937.
- [16] R. Penha, J. C. Morilla, J. Vatavuck, C. F. Canale. "Nitriding effect on fatigue resistance of grey and nodular cast irons". *Int. Heat Treat. Surf. Eng.* 6(1): (2013). 33. DOI:
- [17] Z. Yang1, D. O. Northwood, X. Sun, R. Lumberras, G. C. Barber, Q. Zou. "The use of nitriding to enhance wear resistance of cast irons". WIT Trans on Eng Sci, 78. (2013). 171. doi:10.2495/SEGM130 1141.
- [18] N. Wang, J. Liu. Effect of Process Parameters on Gas Nitriding of Grey Cast Iron. *Adv. Mats Sc and Eng*. 2013. ID 217848. 6p.

- [19] D. Wollmann, G.P.P.P. Soares, M.I. Grabarski, N.B. Weigert, J.A. Escobar, G. Pintaude, and J.C.K. Neves. "Rolling Contact Fatigue Failure Mechanisms of Plasma-Nitrided Ductile Cast Iron". *Journal of Mats Eng and Perform.* 26, (2017). 2859.
- [20] Q. Liu, L. Zhuang, and X. Liu, "Microstructure and Properties of the Nitrided Layer of Nodular Cast Iron," *Mats Perf and Charact.* 8. 1 (2019): 612.
- [21] G. Meza-Salazar, H. Cruz-Manjarrez, G. Agredo-Diaz , N. Ortiz-Godoy,, R. González-Parra, R. Valdez-Navarro, A. Barba-Pingarrón. "Surface modification of a ferritic ductile iron through plasma nitriding". *Revista DYNA*, 88(219), pp. 203-209, October - December, 2021, ISSN 0012-7353 DOI: <https://doi.org/10.15446/dyna.v88n218.94661>

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

Irradiación solar concentrada (ISC) aplicada a la producción y procesamiento de materiales

O. Alvarez Brito¹, A. Barba Pingarrón², A. Rojas Morín³, A. Jaramillo Mora⁴

¹*Instituto de Energías Renovables (IER), UNAM*

²*Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA), UNAM*

³*Centro de Ingeniería Avanzada (CIA), UNAM*

⁴*Posgrado de Ingeniería, UNAM*

E-mail: omalb@ier.unam.mx

1. Introducción

En diversas investigaciones se ha planteado el interés de utilizar energía solar concentrada para la producción y el procesamiento de materiales. Este interés es efectivo debido a dos perspectivas: La primera implica la utilización de energía solar al ser un recurso virtualmente inagotable; la irradiación solar sobre la superficie terrestre representa una fuente de energía renovable que proporciona energía abundante, limpia y sostenible. La segunda perspectiva es el reconocimiento de que la energía solar ha demostrado ofrecer oportunidades particulares en beneficio del procesamiento de algunos materiales, en virtud de que los metales tienen una alta absorptividad del espectro de la energía solar, en comparación con otras tecnologías de transferencia radiativa [1]. Si bien es cierto que la densidad de energía obtenida a través de un láser es de tres a cuatro magnitudes mayor que la que se obtiene por las instalaciones de concentración solar, Herranz & Rodríguez 2010 [2] exponen que se ha llevado a cabo una comparación de la energía total y los costos de usar láser, plasma y ESC, y se llegó a la conclusión de que la ESC parece ofrecer algunas oportunidades únicas para la transformación a alta temperatura y síntesis de materiales tanto de los aspectos técnicos como de los económicos. Eventualmente, estas ventajas se deben a que el espectro solar visible se extiende a las longitudes de onda del orden de 400 y 700 nm, donde la mayoría de los metales presentan una mayor absorbanza.

La oportunidad de emplear energía solar para el procesamiento de materiales es en su mayoría posible gracias a las tecnologías de concentración de la irradiación solar. Esta posibilidad de las tecnologías de concentración ofrece alcanzar eleva-

das temperaturas para aplicarse en diversos metales e incluso en materiales cerámicos (Fernández-González et al., 2018). Al tiempo, considerando costos operativos, debido a su eficiencia de absorción, resulta competitiva incluso en comparación con los procesos realizados por láser y las aplicaciones del plasma. Si se considera al Sol un emisor de cuerpo negro [3], la máxima potencia emisiva de la estrella se encuentra entre los 0.4 y 0.6 μm ; región en el espectro radiativo en el que los metales presentan absorptividad pronunciada. No debe perderse de vista, desde luego, la región en el espectro electromagnético radiativo que comprende la emisión solar que llega a la superficie terrestre, pues integra también una magnitud importante de infrarrojo y ultravioleta. Actualmente, existe evidencia para considerar que es la fracción ultravioleta del espectro en la irradiación sobre la superficie terrestre, una componente energética que ofrece oportunidades en la transformación de materiales; por su naturaleza, que implica una onda de más alta energía. Entre otros argumentos y los que se presentan en las investigaciones referidas aquí, el procesamiento de materiales resulta más efectivo cuando el espectro solar es utilizado en la experimentación, si se compara con otras fuentes emisivas con espectros exclusivos; ha resultado así para soluciones sólidas metálicas y metalurgia de polvos. Cambronero et al. 2010 [4] señalan ventajas además sobre la utilización de ESC sobre los sistemas fotónicos (i.e. láser), puesto que se pueden tratar elementos más grandes y se pueden conseguir altas tasas de calentamiento debido a que algunos materiales, en particular, resultan ser muy absorptivos en el espectro visible y/o en el de composición solar. No solo esta situación es aparente, sino que también la composición del espectro solar tiene ciertas propiedades fotoactivadoras, pues en la gran mayoría de los procesos que aquí se describen, la ESC logró una significativa o muy significativa reducción de tiempos de tratamiento de acuerdo con Herranz & Rodríguez, 2010, que ya se acusa como efecto de “foto-activación” solar. Una ventaja más es anunciada en este mismo sentido ya que existen evidencias de que algunos materiales pueden iniciar una alteración debida a la influencia de la ESC de manera superficial, pero propagar su efecto hacia el interior de la matriz de este, según lo encontrado en los aceros inoxidable por Vacher & Bechtoldt 1954 [5] abre aún más posibilidades. Álvarez et al. 2018 [6] encontraron la posibilidad de desarrollar un acero dual austenítico-ferrítico a partir del denominado acero inoxidable AISI 316 a partir de ESC; lo cual también señala que un tratamiento térmico por ESC puede no ser del todo favorable, ya que como es el caso que se menciona, la pérdida de las características austeníticas en un material como el acero inoxidable puede reducir sus propiedades de resistencia a la corrosión. Esto es, las tecnologías de aprovechamiento de ESC deben cuidar que las alteraciones que provoca el insumo energético no afecten a los materiales negativamente, tras demostrar la alta susceptibilidad de los materiales a ser influenciados por el espectro solar.

El procesamiento de materiales se lleva a cabo, en la mayoría de los casos, en instalaciones denominadas hornos solares, o en instalaciones semejantes con recintos que permiten condiciones controladas (i.e. atmósferas de gas, potencia, ausencia de contaminantes, posibilidad de procesar áreas grandes con ayuda de movimientos controlados). Este ramo pertenece a la obtención de calor industrial para el que el 47% de la energía total utilizada en todo el mundo en 2009 es calor consumido en estos procesos [7]. De esta manera si la ESC es empleada para estos procesos, pueden conseguirse experiencias económicamente satisfactorias.

Desde luego, los países que cuentan con mayor potencia de irradiación solar tanto en magnitud, como la presencia de esta a lo largo del año, tienen mayores oportunidades de emplear instalaciones de energía solar concentrada para estos procesos. Las zonas del norte de África, Oriente Medio, el Mediterráneo y vastas áreas de los Estados Unidos, como California, Arizona, Nevada y Nuevo México, se conocen como el “cinturón solar”, donde se dispone de una mayor irradiación solar. Incluso, una instalación de menor tamaño puede ofrecer potencias mayores de flujos radiactivos concentrados debido a la potencia radiactiva por unidad de superficie que posea una región. Los acuerdos científicos y tecnológicos internacionales podrían favorecer estas situaciones. Según lo expuesto por Islam et al., 2018 [8], las iniciativas globales de energía renovable muestran que, con el desarrollo existente de la energía renovable y adecuada infraestructura, las energías renovables contribuirán a una reducción global de CO₂ del 30% para 2050, en comparación con el año 2012, en cuanto a contribución general del aporte energético, como escenario referente, En 2015, la capacidad instalada total de las plantas de ESC en Europa alcanzó los 5 GW, frente a los 0,5 GW del año 2006. Con la actual política de desarrollo de la tecnología CSP, seis países de la Unión Europea (Chipre, Francia, Grecia, Italia, Portugal y España), prevén producir 20 TW h de electricidad para el año 2020.

No debe pasarse por alto la potencial empleabilidad que tiene el aprovechamiento de energías renovables, pues con su crecimiento, su oferta laboral también irá en aumento en las diferentes especialidades. Este beneficio tiene que observarse por supuesto. Es necesario confiar y propiciar también los medios mediante los cuales, se apoye la investigación que realizan las universidades e instituciones dedicadas a esta actividad.

2. Uso de la energía solar concentrada en la obtención de materiales

Fernández-González et al. 2018 [1] exponen una diversidad de procesos aplicados a los materiales, así como las razones por las cuales su posible aplicación proporciona ventajas con respecto a la utilización de fuentes convencionales de energía. Aquí se describe la obtención de algunos materiales, empleando irradiación solar concentrada.

2.1. Silicio

La obtención de silicio se reporta como viable usando ESC, aunque se reportan purezas cercanas al 80%. Se pretende la mejora en este escenario hasta obtener purezas mayores al 99% para hacer más competitiva la obtención de Si a través de ESC respecto a la obtención convencional. No obstante, para que esto sea una realidad, deben lograrse concentraciones mayores a 6500 soles. Al tiempo, se ha determinado que existen oportunidades importantes con base en eliminar el boro y fósforo contaminantes del aluminio.

2.2. Aluminio

Con respecto del aluminio, se pretende la utilización de ESC para obtener este metal con una calidad aceptable para obtener productos directamente. A diferencia del silicio que se obtiene empleando ESC, el aluminio obtenido sí tiene una pureza aceptable a fin de poder emplearlo en aplicaciones típicas, aunque es cierto que la cantidad de aluminio que se obtiene por ESC es significativamente más baja que la que se obtiene por los procesos industriales convencionales. Sin embargo, se vislumbran oportunidades en lo relativo a la competitividad en la pureza del metal obtenido, a fin de que se opte por tecnologías de ESC y disminuir el proceso convencional industrial. Aunque el proceso aún debe ser perfeccionado, se ha propuesto la energía solar concentrada como fuente de energía en la producción de aluminio. Para esto, se consideran dos procesos: reducción directa a aleación de Al o Al-Si, y un proceso de reducción a un producto intermedio como AlN o Al_2S_3 que podría electrolizarse más fácilmente que Al_2O_3 sin utilizar electrodos consumibles. Los procesos propuestos se basan en un proceso alternativo al proceso Hall-Héroult. La reducción carbotermal de los óxidos de aluminio y silicio es un desafío técnico debido a la temperatura requerida (2100-2300 ° C), pero podría resolverse, en un futuro cercano, mediante energía solar concentrada.

2.3. Zinc

En el caso de la producción de zinc, esta puede ser llevada a cabo mediante la reducción de ZnO empleando ESC, para lograr calentamientos a temperaturas de alrededor de 2000 K. Este proceso puede realizarse y obtener muy altas purezas, incluso hasta alcanzar 0.1% de contaminantes; lo anterior propone al proceso empleando ESC como uno con posibilidades de competir a mayor escala contra los procesos industriales convencionales. En este caso y en los anteriores, es justo la interrogante de la calidad en el producto metalúrgico obtenido la que determina principalmente la viabilidad de un proceso cualquiera para competir. Para el caso de este proceso es necesario un agente reductor que propicie la reducción de ZnO para obtener Zn -que en tal caso puede ser carbono-, y un solo producto de desecho que es el CO₂, se puede obtener, entonces.

2.4. Hierro

2.4.1. Procesamientos de minerales de hierro. Magnetita

La magnetita es un mineral de hierro que es atractivo por sus propiedades magnéticas. Este producto se puede obtener a temperaturas del orden de 750 °C durante intervalos de tiempo que llevan unas cuantas horas, y puede realizarse a partir de cascarillas de laminación de productos de hierro (Fe_2O_3). Este producto se obtiene incluso en procesos de reducción que persiguen obtener solo Fe.

2.4.2. Procesamiento de minerales de hierro. Obtención de Fe

La obtención de hierro también tiene un panorama positivo. Las investigaciones proponen la utilización de grafito como agente reductor al tratar fragmentos de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 con reductor de metano, usando ESC a temperaturas que van desde 1300 K hasta 2390 K, obteniendo purezas de hierro de hasta 78%.

3. Investigaciones en torno al procesamiento de materiales

Diversos procesos metalúrgicos aplicados al procesamiento de materiales permiten obtener productos para aplicaciones específicas. A continuación, se describen brevemente algunos para los que existen procesos convencionales, pero a los que se ha aplicado ESC encontrando reproducibilidad o incluso ventajas de procesamiento y producto final. Obsérvese la figura 1, correspondiente al horno solar de mayores magnitudes a nivel mundial, que se localiza en el sur de Francia, en la población de Odeillo.



Figura 1. Horno solar de 1 MW de Odeillo, Francia [1].

La energía solar concentrada podría ser competitiva con las tecnologías modernas de alta energía para procesamiento y obtención de alambres de cobre nanoestructurados. Se han obtenido alambres de Cu nanoestructurados preparados por sinterización, que usualmente se obtienen empleando plasma.

Una de las ventajas de aplicar ESC para procesar cerámicos es, como podría vislumbrarse a partir de lo versado anteriormente, la ventaja de que una vez que se cuenta con la tecnología, el recurso energético es gratuito. Particularmente, en el procesamiento de cerámicos esto representa una importante ventaja porque estos materiales demandan gran cantidad de energía cuando se les procesa convencionalmente, requiriendo una exposición a elevadas temperaturas. Materiales cerámicos como la cordierita ($2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{5SiO}_2$) desarrollada en 1813 por Louis Cordier, por su bajo coeficiente de expansión térmica ($7 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) en el rango de temperaturas entre 298 K y 1273 K, y su excelente resistencia al choque térmico ($\Delta T > 350$), constituye un material que puede ser empleado en diversidad de aplicaciones, por ejemplo, en el campo de la electrónica. Las aplicaciones de los materiales cerámicos son muy diversas, entre las que se pueden destacar filtros y materiales dieléctricos, sin embargo, por su estabilidad química también es posible emplearlos en ambientes corrosivos. La gran ventaja de procesar a los materiales cerámicos mediante ESC, es el tiempo del tratamiento, ejemplo de esto es que los sinterizados que originalmente llevan 24 horas de tratamiento a elevada temperatura se reducen a solo una hora usando ESC. En otro desarrollo, Herranz et al. 2013 [9] encuentran la sinterización de alúmina de manera exitosa a una temperatura de 1600 °C, la cual fue obtenida luego de un tratamiento con ESC en solo 35 min.

3.1. Procesamiento de aceros rápidos

Al igual que en el caso anterior, el procesamiento para obtención de aceros rápidos mediante sinterización usando ESC, es viable. Mezclas de acero pulvimetalúrgico AISI M2 compactadas a altas presiones (i.e. 650 MPa) son expuestas a la ESC empleando atmósferas controladas de N_2 -5% H_2 , hasta obtener temperaturas del orden de 1200 °C. Este mismo procedimiento llevado a cabo en un horno eléctrico convencional implica temperaturas de hasta 1290 °C, e intervalos de tiempo dramáticamente superiores, esto es, 10 h de tratamiento en horno convencional comparado contra los 30 a 90 minutos necesarios empleando ESC. Una ventaja más al respecto es el notable incremento en la dureza del material resultante de hasta 900 Hv obtenidas gracias a nitruros de vanadio aparentes y homogéneamente distribuidos, contra los 620 Hv de las microestructuras convencionales; esto es una mejora importante en cuanto a la aplicación de los aceros rápidos. Las velocidades de

calentamiento y enfriamiento más rápidas que se pueden obtener en los dispositivos de concentración solar permiten obtener microestructuras más finas que favorecen la dureza y la posibilidad de generar y retener carburos como el de vanadio.

Herranz et al. 2013 [9] encuentran que la sinterización de aceros rápidos tiene lugar a un tiempo considerablemente más reducido, la temperatura empleada es menor y pasa de la necesidad de un proceso llevado a cabo a 1290 °C a solo 1150 °C. Esta reducción térmica está demostrada por el uso de una atmósfera de gas $N_2 - H_2$, así como la obtención de una mejor microestructura que favorece las propiedades mecánicas. Después de los procesos con ESC, debido a los nitruros de vanadio de tamaño submicrónico y otras partículas de alta dureza de tamaño nanométrico en las muestras que podrían ser responsables de los altos valores de dureza obtenidos, esto puede ser posible porque en el proceso realizado con ESC las rapidezces de enfriamiento son mucho mayores, y reducen significativamente la posibilidad de crecimiento de granos. El proceso experimental que aquí se describe fue realizado en el dispositivo mostrado en la figura 2, localizado en regiones del centro de España, particularmente en la región de Castilla-La Mancha.



Figura 2. Concentrador con lente de Fresnel, instrumentado para sinterizado de aceros rápidos [9]

3.2. Titanio y sus aleaciones

En cuanto al procesamiento de productos con titanio, se han obtenido las mismas ventajas, sobre la reducción de tiempos y temperaturas de procesamiento; así como porosidades competitivas con las obtenidas en los sinterizados obtenidos por horneado al vacío convencional (figura 3). Otros procesos que han tenido éxito son PVD, que es deposición a partir de la fase vapor para generar películas nanoestructuradas, activado con ESC, y el EPD que es la deposición electroforética. Sobre estos dos procesos recién citados se encontraron mejoras en las propiedades dieléctricas.



Figura 3. Espuma de titanio obtenida por proceso de ESC [1]

3.3. Generación de capas mediante difusión de Mo

Se han llevado a cabo procesos en los que la difusión de un elemento tiene lugar en sustratos para mejorar algunas propiedades buscadas i.e. dureza, resistencia a la corrosión, tenacidad. Ejemplo de esto es el Mo difundido empleando ESC sobre un sustrato de acero inoxidable 304L, sin embargo, esto no es un caso muy exitoso y existe la principal desventaja de no poder lograr difusiones sobre superficies de extensiones de tamaños considerables sino solo sobre herramientas pequeñas. Se encontraron casos en los que la difusión

de Mo sobre este acero inoxidable se realiza de forma heterogénea en cuanto a la penetración; por tal razón las durezas sobre la totalidad de la superficie no son consistentes y también se encontraron agrietamientos en la pieza tratada.

Cualquier otro revestimiento puede realizarse siempre que el metal de recubrimiento presente puntos de fusión menores a los de los metales de los sustratos. Los revestimientos se hacen con la finalidad de evitar los daños por corrosión o por desgaste abrasivo de las piezas tratadas. Se han encontrado también resultados muy exitosos cuando se han aplicado superaleaciones de Ni, por citar un ejemplo, ya que el Ni permite recubrimientos de muy alta resistencia a la corrosión; llegando incluso a superar, en términos de costo-beneficio, a los procesos homólogos que se realizan empleando láseres. No obstante, para todos los casos, los diseños de proceso deben plantear mejores escenarios en los que las pérdidas de metal por vaporización sean minimizadas.

3.4. Tratamientos diversos sobre fundiciones

Es posible tratar superficialmente las fundiciones para adicionar, mediante fusión de materiales, algún recubrimiento que incremente sus propiedades y con esto, mejorar su desempeño frente al desgaste. Una de las posibilidades es la de adicionar polvos de carburo de tungsteno; se ha encontrado que un recubrimiento así sobre las fundiciones ha permitido alcanzar valores de dureza de hasta $1500 \text{ Hv}_{0.2}$.

3.5. Desarrollo de procesos de nitruración, carburización y carbonitruración

El titanio y sus aleaciones constituyen materiales metálicos cuyas propiedades de estabilidad química y alto punto de fusión, son deseables para ser empleadas en una variedad de aplicaciones. No obstante, estos materiales presentan bajas durezas, por lo que no se pueden emplear en aplicaciones que demandan una alta resistencia al desgaste. Por esta razón se aplican tratamientos termoquímicos para mejorar su dureza, tal como la nitruración que tiene principal influencia en la superficie del material (figura 4). Se ha propuesto el uso de ESC para nitrurar piezas de aleaciones de titanio, el cual ha permitido que el tiempo de tratamiento sea menor a los necesarios para tratamiento por métodos convencionales, y comparable al que se requiere en los procesos de horneado por inducción y al tratamiento con láser de alta potencia. La dureza más alta (2100HV) se alcanzó cuando las muestras se calentaron hasta 1200°C durante 15 min, mientras que alcanzar ese valor de dureza en horno eléctrico tomaría 8 h.

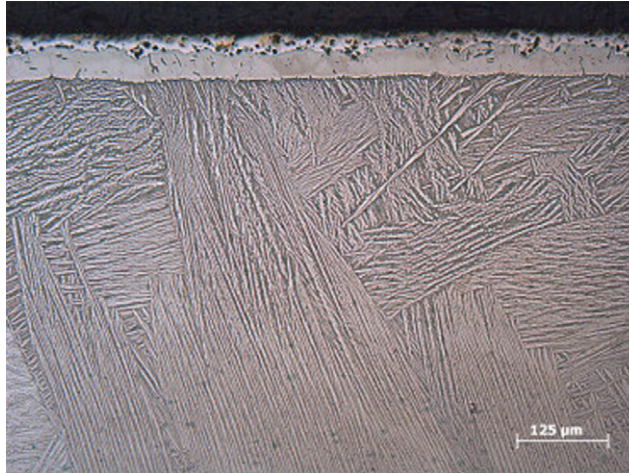


Figura 4. Nitruración exitosa de titanio lograda por tratamiento con ESC [1]

Un proceso semejante tiene lugar cuando se requiere carburizar o carbonitrurar piezas. Para estos procesos se ha propuesto calentar las piezas empleando ESC en recintos donde se ingresan gases (N_2 o NH_3) o sustancias sólidas (por ejemplo, coque) para que los átomos de estas sustancias difundan en el metal de forma directa o una vez que las sustancias sólidas han experimentado vaporización. Las investigaciones reportan también haber nitrurado con éxito muestras de óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , ZnO y CaO , además de muestras metálicas de Ti , Zr , V , Nb , Mo y W . Para estas últimas se empleó atmósfera de gas inerte. Mo y Fe no son nitrurables empleando NH_3 . Se encontró también que si se trata de carburizar V , Nb , Mo y W ; el carbono se aísla como una sola fase y no forma carburos propiamente. En lo particular, la nitruración de V , Nb y Ta usando NH_3 es muy exitosa; así como la carburización de Ta , que incluso por procesos convencionales no es tan factible y es posible asociar esta carburización a un efecto de foto-activación química.

Otra investigación sobre los procesos de nitruración es el que desarrollaron Herranz et al. [18] en el que describen la nitruración de la aleación $Ti6Al4V$. Aquí describen una ventaja muy significativa de la alta absorptividad de los metales en el espectro solar que los hace sumamente tratables por irradiación solar concentrada, esto es, la posibilidad de ser calentados rápida y nuevamente, la foto-activación por la riqueza del espectro de la irradiación solar que contiene UV-A. El primero de los efectos proporciona un limitado crecimiento de granos en los metales y la formación favorecida de TiN (compuesto de elevada dureza), por las tasas de calentamiento-enfriamiento; el segundo, una reducción dramática de los tiempos de tratamiento que convencionalmente implican de 6 a 10 horas de mientras que de solo 15 a 30 minutos utilizando concentración solar.

3.6. Síntesis autopropagable de alta temperatura

Algunas soluciones sólidas se pueden generar por la iniciación de una reacción exotérmica que puede iniciarse usando una fuente de calor, esta fuente puede ser ESC. El NiAl tiene excelentes propiedades mecánicas acompañadas de un alto punto de fusión, excelente resistencia a la corrosión y buena resistencia a la oxidación a altas temperaturas, por estas razones el NiAl tiene aplicaciones en aeronáutica o conversión energética. El método típico de obtención de NiAl es mediante síntesis autopropagable a alta temperatura que consiste en una serie de reacciones altamente exotérmicas de los reactivos iniciales que se transforman en los productos deseados a partir de la inicialización de la reacción. Entre sus aplicaciones también como recubrimiento se encontraron resultados favorables cuando una capa de Ni-Al se empleó para recubrir un acero convencional. Debido a la alta temperatura de la reacción autopropagante se logró la difusión de Ni hacia el sustrato de acero, favoreciendo la adherencia de la película.

3.7. Soldadura

Diversos equipos de investigación han puesto su atención en explorar las posibilidades de realizar soldadura empleando ESC. Estas investigaciones han sido exitosas en materiales de la familia de los aceros, aceros inoxidable, así como aleaciones con base de aluminio y de titanio; también es posible soldar con material adicional de estaño-plomo, materiales como latón y cobre. En las primeras incluso se han obtenido calidades de soldadura con nulos defectos. En todos los casos se ha encontrado que las piezas pequeñas y de geometrías angostas obtienen mejor resultado, muy probablemente por el transporte de calor y la viabilidad de obtener entonces calentamientos más uniformes. También, en todos los casos, los materiales tratados presentan crecimientos de grano en las zonas afectadas próximas a la zona con soldadura, de manera que es posible anticipar la posibilidad de este tipo de tratamiento también. Uno de los inconvenientes del uso de la ESC es la reflectividad de los metales, pues ante ciertas geometrías, el metal que comienza a desarrollar óxidos superficiales obtiene superficies negruzcas que modifican la absorción de la irradiación y modifican con esto el desempeño general de la soldadura. Las soldaduras que se hacen en los hornos de aplicación de ESC, así como los dispositivos de lentes Fresnel, facilitan realizar los procesos empleando atmósferas controladas al vacío o reductoras para regular los efectos resultantes de las soldaduras.

Por su parte, existe la posibilidad de implementar la ESC en la soldadura de plásticos con otras ventajas. Por lo general los plásticos presentan altas absorptividades a la ESC, y sus puntos de fusión son también en general más bajos que los de los metales y sus aleacio-

nes. De esta manera, se ha explorado instalar dispositivos de ESC en regiones geográficas que cuentan con menores magnitudes de irradiación a lo largo del año.

Las tecnologías de concentración solar son versátiles, pueden incluso ser pequeñas. Así lo reportan Álvarez et al. 2018 [10], donde muestran un dispositivo pequeño y de bajo costo con el que se han logrado pequeñas soldaduras metálicas por el hecho de haber obtenido hasta 1000 °C en su receptor. Véase la figura 5.



Figura 5. Prototipo de un concentrador que emplea una lente de Fresnel para investigación en manufactura (i.e. soldaduras, sinterización); de la Facultad de Ingeniería, UNAM [5]

En materiales como las aleaciones de aluminio existen muy diversas aleaciones, que son óptimas dependiendo de la aplicación mecánica para la que se requiere [11]. En la instalación del horno solar CNRS en Odeillo se probó la soldadura de piezas de aluminio 7075-T6, con dimensiones de 56x36x26 mm³ y 56x36x2 mm³ a partir de una irradiación disponible de 900 hasta 980 Wm⁻². Esta aleación se eligió porque es ampliamente utilizada en estructuras delgadas soldadas y tiene un comportamiento mecánico superior con respecto de otras aleaciones de aluminio. Para llevar a cabo esta soldadura las piezas fueron previamente pintadas de negro, colocadas en la zona focal del concentrador y posteriormente enfriadas con agua en el proceso de soldadura. Un análisis con el uso de SEM se desarrolló posteriormente y se determinó la alta calidad de la soldadura, la cual estuvo libre de poros, con morfología definida y penetración adecuada. También mediante esta misma técnica de inspección se observaron granos más gruesos en la zona superficial de incidencia de la ESC y más finos en el interior de las piezas, evidenciando que en la superficie la solidificación es más lenta. Véase figura 6.

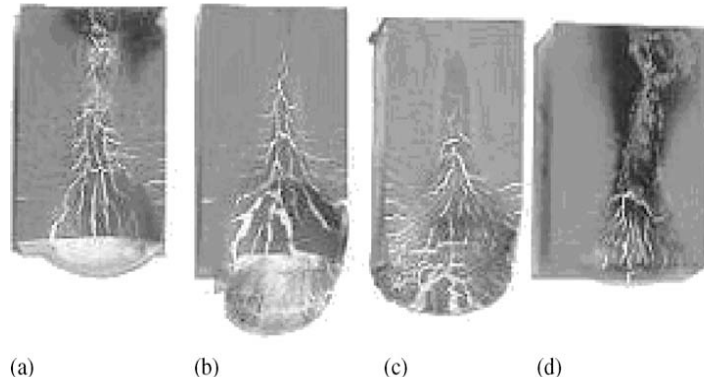


Figura 6. Muestras con soldadura hecha empleando ESC [11]

3.8. Otros tratamientos superficiales de aceros

La literatura ha expuesto numerosas veces la conveniencia de endurecer superficialmente los aceros al permitir que partes de sus geometrías sean calentadas hasta la temperatura de austenitización para que al enfriarse generen la fase martensítica que presenta durezas superiores. Se plantean enormes ventajas económicas el emplear ESC para realizar estos procesos, ya que los aceros se usan en una diversidad muy amplia de geometrías y aplicaciones para las que es relativamente sencillo tratar piezas en dispositivos como los hornos solares. Rodríguez et al. (1997) [12] exponen ventajas significativas respecto de tratar térmicamente la superficie de aceros además de las económicas debidas a los altos costos de mantenimiento que tienen los sistemas láser y otros sistemas convencionales, que consisten en que la absorptividad de los metales en el espectro solar es más rica que un monocromático, y además de que la componente UV-A de la irradiación solar parece poseer un efecto “foto-activador” de la alotropía metálica (esto también lo exponen [6]), que favorece transformaciones cristalinas a temperaturas menores y permite también calentamientos más rápidos. Rodríguez et al. (1997) reportan enfriamientos a fases austeníticas y bainíticas completamente exitosos.

En otra publicación de Álvarez et al. 2018 [13] sobre el uso de energía solar concentrada para el procesamiento de materiales, se encuentra descrito un proceso híbrido; en el que los tratamientos térmicos superficiales para acero pueden ser asistidos por irradiación solar concentrada, para así disminuir la cantidad de energía empleada que sin esta combinación se consumiría i.e. calentamiento por inducción. Esto demuestra también la versatilidad de la aplicación de las tecnologías de concentración solar, que pueden ser combinadas para contribuir a obtener procesos exitosos y/o la reducción de energía de fuentes convencionales que son empleadas.

3.9. Síntesis de carburo y nitruro de silicio

La síntesis de carburo de silicio y nitruro de silicio usando ESC es posible; lo cual constituye un éxito importante ya que se requieren temperaturas de activación de 1600 °C y hasta 2200°C. Se han establecido ya conocimientos básicos sobre carburos y nitruros bajo esta fuente de energía [1].

Abundando en este tema, se ha logrado obtener una efectividad del 100% al sintetizar carburo de Si mediante ESC, empleando una atmósfera inerte de Argón y a partir de Si de alta pureza. Las potencias empleadas para estos ensayos exitosos van desde 600 hasta 790 W cm⁻².

3.10. Nitruro de silicio

El nitruro de silicio (Si₃N₄), caracterizado por su alta tenacidad y resistencia a la fluencia a elevadas temperaturas, posee muy alta resistencia al choque térmico, si se compara con la mayoría de los materiales cerámicos. Al tiempo, este material posee gran resistencia a la corrosión. Estas propiedades deseables en el nitruro de silicio se presentan cuando la sal posee alta densidad; la cual es asequible mediante su síntesis empleando ESC a 1750 °C (para los mejores resultados) [1].

3.11. Trióxido de tungsteno

El trióxido de tungsteno es un material con propiedades electrocrómicas, gasocrómicas y fotocromáticas; que involucra procesos químicos que se consideran contaminantes debido a los residuos tóxicos que resultan de sus procesos de obtención como la deposición química y el sol-gel. Vidales et al. 2015 [14] reportan la obtención de este material a partir de la oxidación de tungsteno a temperaturas de 600 °C, 800 °C y 1000 °C empleando energía solar concentrada. Además de la ventaja de la eliminación de otros residuos tóxicos de proceso, los investigadores resaltan que la posibilidad que brinda el uso de energía solar concentrada en el control de temperaturas permite tener control de la morfología de los cristales que se obtienen de este material.

3.12. Avances en procesos de sinterización y sus aplicaciones

3.12.1. Sinterización de alúmina

Sinterizar alúmina es un proceso que se ha investigado y logrado con éxito, si se le compara con los procesos convencionales. Sin embargo, y como ocurre en el caso de todos los materiales cerámicos, son frágiles, y en el procesamiento con ESC, es necesario tener

especial cuidado. Una de las capacidades que tienen los procesos donde se usa ESC es que los materiales tienen altas absorptividades en el espectro solar, lo cual es benéfico en razón de que los procesos pueden ser más eficientes y parecen existir ventajas por la absorción de la fracción UV de este espectro, sin embargo, al lograr calentamientos y enfriamientos más abruptos, se limitan los crecimientos de granos que mejoran la dureza de las piezas, pero pueden generarse choques térmicos que en los materiales cerámicos pueden provocar deterioros más rápidos y grietas en las piezas producidas. Pareciera entonces un reto encontrar un proceso con una rapidez de enfriamiento óptima en los volúmenes de ensayo para obtener un equilibrio entre las mejores propiedades mecánicas. Para lograr sinterizaciones exitosas en alúmina se ha registrado la necesidad de temperaturas de 1200 °C, al tiempo, piezas exitosas se han logrado en calentamientos a rapidezces de 45 °C min⁻¹ y enfriamiento de 30 °C min⁻¹[1][2][3].

3.12.1. Sinterización de ferritas con Ni y Zn

En cuanto a la preparación de sinterizados también existe la mezcla de Ferrita con Ni y Zn, a partir de la combinación de Fe₂O₃, NiO y ZnO. Si se compara con el proceso en horno eléctrico (2 h), se obtiene una reducción del tiempo de proceso para la sinterización del 90%, además de un producto más denso y con mejores propiedades magnéticas.

3.12.1. Acero AISI M2 reforzado con V por sinterización

Herranz et al. (2014) [17] experimentaron un reforzamiento del acero AISI M2 por sinterización. En este proceso experimental concluyeron que, debido a las altas velocidades de calentamiento y enfriamiento utilizadas, y al uso de energía solar concentrada, la cual posee un rango de longitudes de onda de radiación donde los metales presentan una notable absorción de energía (400 a 700 nm), la microestructura desarrolló formación de fases de desequilibrio, y nuevamente, una importante reducción del tiempo de sinterización, así como una mejora significativa de propiedades mecánicas. Es notable que el espectro de la irradiación solar crea una combinación de efectos particulares en las soluciones sólidas metálicas, pues permite velocidades de tratamientos térmicos rápidas, tiempos totales de tratamiento menores y oportunidades alotrópicas especiales en la obtención de fases de desequilibrio con las que se obtienen mejores propiedades mecánicas.

3.13. Carburo de titanio

Otro caso más de éxito en el procesamiento de materiales útiles con ESC es el carburo de titanio. Se trata de un material cerámico sumamente duro que se utiliza en la fabricación de herramientas de corte debido a su alta dureza. Este material se ha obtenido mediante

un tratamiento de exposición de Ti a grafito, con el que se ha logrado este carburo con estequiometría diversa; lo anterior representa intervalos semejantes a 30 min a una temperatura de 1600 °C. Nuevamente, se han mejorado los tiempos de tratamiento cuando se compara el proceso a un tratamiento en horno convencional. Ha sido posible una relación estequiométrica más definida, cuando en otro experimento se compactó una muestra de Ti y C, para reaccionar con activación por ESC. No obstante, del éxito obtenido con características semejantes a la de otros procesos activados con ESC, es la tecnología de procesamiento para asistir al proceso solar, la cual no permite mayor cantidad de piezas para obtener un volumen de producción industrial [1].

3.14. Carburo de tungsteno

Al igual que en el caso del carburo de titanio, el carburo de tungsteno es un material que puede adicionarse a las herramientas para mejorar considerablemente su dureza, y por consiguiente su resistencia al desgaste. Las mejoras reportadas con base en estos procesos, son en esencia las mismas en cuanto a la reducción en los tiempos de tratamiento. El carburo de tungsteno se logra con tratamientos de 30 min a 1600 °C. No obstante, existe mayor dificultad en cuanto al control de la estequiometría, pues aún no resulta completamente exitosa la producción de WC, puesto que en el proceso, siempre se generan fracciones de W_2C , que es menos favorable en razón de las propiedades mecánicas deseadas. Aun bajo tratamientos a 2500 °C en atmósferas de gas inerte el proceso no obtiene una producción completa de WC. Otro proceso favorable expuesto por Herranz et al. en 2013, señala también un caso exitoso en 5 min, y que es posible lograr agregando 10% en peso de Co para obtener WC-Co [1][2].

3.15. Carburo de tantalio

El carburo de tantalio se forma en variedades estequiométricas que se caracterizan por ser materiales cerámicos duros, quebradizos y químicamente estables y resistentes a las temperaturas, pues su punto de fusión es mayor a 3500 °C. El proceso para obtener estos compuestos se realiza calentando a 2000 °C una mezcla específica de tantalio y grafito en una atmósfera inerte (generalmente argón) o al vacío. En este caso no existe mayor beneficio por emplear ESC frente a los métodos tradicionales, salvo por las ventajas económicas y ambientales en el largo plazo que implican la utilización de un recurso renovable.

3.16. Carburo de Mo

El carburo de molibdeno (MoC y Mo_2C) es también un material cerámico duro-refractario; este compuesto tiene apariencia recurrente en los aceros cuando son aleados con molib-

deno, lo cual mejora la resistencia a la corrosión y la dureza. Se ha demostrado entonces su diversidad de beneficios en la inclusión en herramientas de corte mediante pulvimetalurgia para mejorar la dureza de estas y obtener una resistencia al desgaste superior. Sin embargo, el interés del carburo de molibdeno se encuentra como catalizador para la evolución de H_2 fotocatalítico a partir del agua.

La síntesis de carburo de molibdeno mediante energía solar concentrada podría ser competitiva contra los procesos tradicionales, tales como los basados en la carbonización directa de metales con grafito a alta temperatura; y también contra los métodos modernos, como la deposición química de fase vapor (CVD), y láseres.

3.17. Espumas de aluminio

Un resultante de interés particular de los materiales metálicos es la espuma de aluminio con la que se pueden elaborar dispositivos diversos, gracias a su conductividad eléctrica pero conductividad térmica más reducida; es de hecho la conductividad eléctrica una de las métricas para comparar la calidad de la espuma producida. Las espumas de aluminio se preparan por medio de pulvimetalurgia, mediante la mezcla de hidruro de titanio y aluminio. El hidruro al ser calentado a una temperatura de $465\text{ }^\circ\text{C}$ se descompone en [4]:



Produciendo gas en la mezcla y posteriormente lograr una sinterización de la espuma al elevar un poco más la temperatura cercana a la de fusión del aluminio de $660\text{ }^\circ\text{C}$. Véase figura 7.

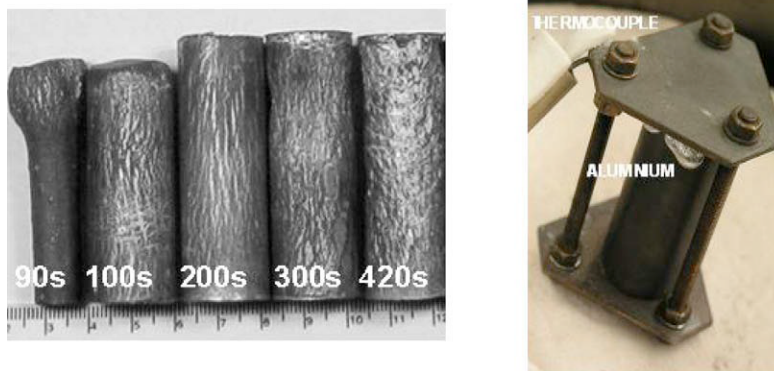


Figura 7. Espumas de aluminio (izquierda) procesadas empleando ESC en un dispositivo “capsular” (derecha) [4]

Usando como materia prima AlSi10 y 0,8% de agente espumante (TiH_2), se encontró la posibilidad de obtener la misma espuma que la que se obtiene en hornos eléctricos convencionales, pero con la ventaja de la realización del proceso a temperatura menor, i.e. hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ empleando ESC contra $750\text{ }^\circ\text{C}$ en los hornos eléctricos precalentados. No obstante, las piezas obtenidas de esta espuma están limitadas al tamaño de la geometría de los flujos radiativos de los ESC.

En el proceso que se describe brevemente aquí, uno de los aspectos por cuidar es la rapidez a la que la mezcla se calienta, ya que rapidezces altas pueden también lograr que se alcance muy pronto la temperatura de descomposición del hidruro de titanio y la tasa de calor implicaría perder rápidamente el gas. Las espumas de aluminio se pueden conseguir en un proceso continuo de manera más económica, ya que calentar con ESC es, por supuesto, más barato que una instalación convencional que requiere insumos energéticos.

3.18. Síntesis de alúmina a partir de bohemita

La alúmina tiene diversidad de aplicaciones e intereses industriales debido a su extraordinaria estabilidad química; esta al ser un cerámico también tiene propiedades aislantes y su estabilidad se mantiene aun estando a elevadas temperaturas [15].

La alúmina se obtiene a partir de calcinaciones de hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio, es decir, deshidroxilación de compuestos de aluminio para lograr obtener alúmina con diferentes morfologías cristalinas. Debido a que este proceso de calcinación no es sino una reacción endotérmica, es posible la utilización de ESC para lograrlas.

Empleando un concentrador tipo lente de Fresnel, Padilla et al. 2014 [15] encontraron una variedad de morfologías cristalinas, las cuales eran dependientes de la temporalidad de exposición al insumo térmico solar. La evaluación mediante difracción de Rayos X permitió valorar la estructura cristalina. Al cabo de 5 minutos, se habían obtenido temperaturas de hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$, y el difractograma revela un patrón diverso de reflexiones, que implicaban la apariencia de cristales de más de un tipo. A los 10 minutos de exposición a ESC, la temperatura era de casi $900\text{ }^\circ\text{C}$, y el patrón de difracción de rayos X, muestra picos de difracción que revelaban la presencia bien definida de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corindón), junto con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Una mayor cristalización resulta, en este proceso, ser proporcional al tiempo de exposición. La coexistencia de estas fases también se ve favorecida por la alta velocidad de calentamiento y por el corto tiempo de calcinación (menos de dos horas).

Aquí el panorama de utilización de ESC es muy favorable, puesto que se logró una transformación superior al 50% con solo 5 min de exposición. Se logró una transformación completa a un tiempo de exposición más largo (90 min).

4. Procesamiento de otros materiales de desarrollo más reciente

4.1. Fullerenos

Los fullerenos son materiales avanzados que incluyen aplicaciones en el campo de los semiconductores, superconductores, y aplicaciones médicas. Estos materiales se caracterizan por ser una concatenación especial de carbono, que constituye una estructura semejante a un balón de fútbol. Actualmente se estudia la síntesis de fullerenos en hornos solares y el reto de la investigación es averiguar las mejores condiciones termodinámicas para obtener un mejor rendimiento de su producción; incluso para ser competitiva su producción contra las tecnologías de láseres, para obtener fullerenos por vaporización de sustancias de alto contenido de carbono como el grafito y hollín [1].

4.2. Procesamiento de cerámicos para construcción

En cuanto a la producción de piezas para tejado y elementos cerámicos para la construcción, aún no se han explorado demasiados procesos; la literatura se refiere además a procesos de calor indirecto. En estos procesos se emplea principalmente aire como fluido de trabajo. No obstante, esta aplicación es muy prometedora, puesto que se necesitan elevadas temperaturas en el proceso, las que requieren una elevada cantidad de energía, donde el 90% de esta energía consumida es del proceso de horneado a una temperatura de hasta de 1150 °C [7].

Plaza et al. 2015 emplearon un proceso en el que obtuvieron piezas dentro del recinto de un horno solar, en un proceso con recirculación de aire donde su temperatura caliente y fría de ciclo es de 1150 °C y 150 °C, respectivamente. No obstante, las piezas de mejor calidad obtenidas fueron las que implicaron temperaturas altas de entre 700 y hasta 1000 °C. Como en otras tecnologías, es evidente que es necesario realizar muchas mejoras de ajuste de proceso, y también desarrollos que permitan obtener volúmenes de piezas mayores (véase figura 8). También, es necesario equipo periférico que permita el procesamiento de estos elementos cerámicos sin comprometer la durabilidad de los equipos.



Figura 8. Cámaras termosolares para procesamiento de materiales cerámicos para muestras “pequeñas” y “medianas” [7].

4.3. Biomateriales

Se denominan biomateriales a los productos que a partir de un proceso específico son compatibles con el cuerpo humano, y por lo tanto son capaces de ser empleados para sustituir parte de sus tejidos. En este sector de los biomateriales ha habido un gran avance en el desarrollo de materiales porosos para utilizarse en la reconstrucción y regeneración ósea [16]. La posibilidad de usar ESC en la sinterización de espumas de titanio de 60, 70 y 80% de porosidad, fabricadas mediante la técnica pulvimetalúrgica (observe el proceso de obtención en la figura 8) ha sido exitosa, lo cual abre brechas médicas y económicas nuevas. Se han obtenido espumas completamente sinterizadas, con la porosidad prefijada y con una distribución de poros adecuada. Además, gracias al efecto fotoactivador del uso de la ESC, los tiempos de tratamiento se han reducido considerablemente con respecto a la sinterización convencional (30 minutos contra 10 horas) y el tratamiento se ha llevado a cabo en atmósfera inerte de argón.

Es reconocido que el titanio cubre las características necesarias para este tipo de aplicaciones donde se requiere biocompatibilidad. Sin embargo, existe una limitante: su elevada rigidez, ya que un módulo de elasticidad es elevado (~ 105 GPa) con respecto al del hueso humano (~ 10 - 40 GPa). No obstante, para disminuir el módulo de elasticidad del titanio y hacerlo semejante al del hueso, manufacturar titanio poroso es una opción que lo hace posible y los mismos poros facilitan la osteointegración.

Empleando polvo de Ti de morfología irregular y de tamaño de partícula inferior a $53 \mu\text{m}$ junto con granos de NaCl de $600 \mu\text{m}$ como espaciador (debido a su gran facilidad para ser

eliminado mediante disolución en agua), se obtienen piezas de titanio con las propiedades elásticas adecuadas y sin efectos de aglomeración. Se lograron tamaños de poro muy superiores a $100\ \mu\text{m}$ que es el mínimo requerido para favorecer la vascularización y que promueve la osteointegración.



Figura 9. Disposición de experimento en horno solar vertical, para obtener un biomaterial compatible con tejido óseo; obsérvese la cámara experimental de atmósfera controlada [16]

Conclusiones

La energía solar ofrece un gran potencial en aplicaciones de alta temperatura. A diferencia de los procesos convencionales utilizados en metalurgia, procesamiento de materiales y materiales no metálicos, la energía solar concentrada tiene costos que no dependen de la temperatura (en los procesos convencionales, a mayor temperatura, mayor consumo energético), y de esta manera, podría competir con las tecnologías modernas, incluidas el láser o el plasma.

La ESC, al menos cuando se cuenta con instalaciones completas, no genera durante su utilización ni CO_2 ni otros agentes contaminantes. De esta forma, se reduciría tanto el efecto invernadero como la contaminación atmosférica.

El principal inconveniente de la energía solar es la imposibilidad de trabajar las 24 horas del día por la disponibilidad de irradiación sobre la superficie terrestre. Esta pregunta limita las aplicaciones en metalurgia, ya que el zinc, el aluminio, el acero se producen en cantidades que requieren plantas que operan las 24 h los 365 días del año.

Lo mismo que en la metalurgia ocurre en el procesamiento de materiales o en la fabricación de cerámica, ya que la energía solar concentrada no tiene interés en aplicaciones donde se consideren importantes cantidades de materiales. La energía solar concentrada podría encontrar aplicaciones en series cortas de productos (como por ejemplo en la obtención de cerámica refractaria dura), materiales de alta pureza (como por ejemplo la producción de cal para las industrias química y farmacéutica) o en materiales recientemente descubiertos (como por ejemplo fullerenos y nanotubos de carbono). El proceso más prometedor de los descritos en este trabajo es el par Zn / energía solar para el almacenamiento de energía (y también el único con una larga línea temporal, desde principios de los ochenta hasta la actualidad), donde se han realizado estudios de planta piloto y podría aplicarse a escala industrial en el futuro.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la DGAPA UNAM por su apoyo, a través de los Programas PAPIME PE100218 “Programa para la Actualización y Mejora de la Enseñanza y Aprendizaje de temas de Materiales, Manufactura e Ingeniería de Superficies”, PAPIIT IT101318 “Desarrollo de Tecnologías de Superficie para la Optimización de Componentes y Sistemas”, PAPIIT IT101221 “Desarrollo de Tecnologías Alternativas de Modificación de Superficies para la Mejora de Materiales de Potencial Industrial” y al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) perteneciente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Referencias

- [1] D. Fernández-González, I. Ruiz-Bustanza, C. González-Gasca, J.P. Noval, J. Mochón-Castaños, J. Sancho-Gorostiaga, L. F. and Verdeja, *Concentrated solar energy applications in materials science and metallurgy. Solar Energy*, **520**, 170 (2018).
- [2] G. Herranz and G. P. Rodríguez, *Uses of concentrated solar energy in materials science. Solar Energy*, **1**, (2010).
- [3] T.L. Bergman, F.P. Incropera, D. P. DeWitt, D. P., A. S. Lavine, *Fundamentals of heat and mass transfer*, p. 737, 6th Ed., John Wiley & Sons, U. S. (2011).
- [4] L. E. G. Cambroner, I. Canadas, D. Martinez, and J. M. Ruiz-Román, *Foaming of aluminium-silicon alloy using concentrated solar energy. Solar Energy*, **879**, 84(6) (2010).
- [5] H. C. Vacher, and C.J. Bechtoldt, *Carbide, Sigma, and Chi Phases in 18 Chromium-8 Nickel-3.5 Molybdenum Steels. Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **67**, 53 (1954).

- [6] O. Alvarez, A. Rojas, A. Barba, C. A. Arancibia, J. Alvarez, D. V. Melo, and C. E. Arreola, *Efectos de la irradiación solar concentrada en las transformaciones alotrópicas del acero inoxidable AISI 316*. *Revista de Metalurgia*, 133, 54(4) (2018).
- [7] D. M. Plaza, I. C. Martínez, G. M. Gasch, F. T. Sufrategui, and J. R. García, *A case study of the feasibility of using solar concentrating technologies for manufacturing ceramics*. *Journal of Cleaner Production*, **977**, 87 (2015).
- [8] M. T. Islam, N. Huda, A. B. Abdullah, and R. Saidur, *A comprehensive review of state-of-the-art concentrating solar power (CSP) technologies: Current status and research trends*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **987**, 91 (2018).
- [9] G. Herranz, A. Romero, V. De Castro and G.P. Rodríguez, *Development of high speed steel sintered using concentrated solar energy*. *Journal of Materials Processing Technology*, **2065**, 213(12) (2013).
- [10] O. Alvarez, A. Barba, A. Rojas, R. González, R. Valdez, A. Covelo, and M. Hernández, *Applications and Contributions of Physics to the Surface Treatment Process of Materials. Part II: Other Treatments*. *European Journal of Engineering Research and Science*, **80**, 3(4) (2018).
- [11] D. G. Karalis, D. I. Pantelis, and V.J. Papazoglou, *On the investigation of 7075 aluminum alloy welding using concentrated solar energy*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **145**, 86(2) (2005).
- [12] G. P. Rodríguez, J. J. De Damborenea, and A. J. Vazquez, *Surface hardening of steel in a solar furnace*. *Surface and coatings technology*, **165**, 92(3) (1997).
- [13] O. Alvarez, A. Barba, A. Rojas, A. Vázquez, G. Rodríguez, and R. Valdez, *Experiences and Proposals for the Application of Concentrated Solar Energy in the Processing of Materials*. *Modern Environmental Science and Engineering*, **546**, 4(6) (2018).
- [14] H. I. V. Vidales, A. Jiménez-González, A. Bautista-Orozco, C. A. Arancibia-Bulnes, and C. A. Estrada, *Solar production of WO₃: a green approach*. *Green Processing and Synthesis*, **167**, 4(3) (2015).
- [15] I. Padilla, A. López-Delgado, S. López-Andrés, M. Álvarez, R. Galindo, and A. J. Vazquez-Vaamonde, *The application of thermal solar energy to high temperature processes: case study of the synthesis of alumina from boehmite*. *The Scientific World Journal*, (2014).
- [16] A. Romero, G. P. Rodríguez, A. Conde, J. J. De Damborenea, I. García, and M. A. Arenas, *“Sinterización de espumas de titanio en un horno solar parabólico”*. *Revista de la Sociedad Española de Materiales*, **18**. *Material-ES 2018:2(2);18-21*
- [17] G. Herranz, A. Romero, V. De Castro, and G. P. Rodríguez, *Processing of AISI M2 high speed steel reinforced with vanadium carbide by solar sintering*. *Materials & Design*, **934**, 54 (2014).
- [18] G. Herranz, G. P. Rodríguez, G. P. and R. Alonso, *Comportamiento frente al desgaste de la aleación Ti6Al4V nitrurada con energía solar concentrada*. *Anales de Ingeniería Mecánica*, 2010

Síntesis de biocerámicos

D.E. Abad Contreras¹, Dr. Arturo Barba Pingarrón²

¹*Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.*

²*Facultad de Ingeniería, UNAM.*

E-mail: david_abad@comunidad.unam.mx

1. Biocerámicos

Los biocerámicos son materiales cerámicos biocompatibles, concepto que refiere a la respuesta biológica que provoca el material y que lo lleva a ser adecuado para usos médicos, además de formar parte de los llamados biomateriales, que pueden ser definidos como aquellos materiales sintéticos utilizados para evaluar, tratar, corregir o reemplazar parte de un sistema vivo o para funcionar en contacto íntimo con el tejido vivo [1-4].

Esto es debido a su composición química y a la disolución iónica de las cerámicas, que proporciona iones altamente bioactivos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.) o con una toxicidad relativamente baja (Al^{3+} , Zr^{4+}) para los tejidos corporales, por lo que algunas pueden interactuar con el entorno fisiológico e inducir un enlace químico directo con el tejido circundante (especialmente cuando es tejido óseo). La principal desventaja de las cerámicas, en general, es su naturaleza frágil bajo ciertas cargas, lo que restringe su aplicabilidad, sin embargo, se siguen desarrollando biocerámicas con cada vez mejores características de mayor flexibilidad y dureza [5,6].

En la actualidad los biocerámicos son usados en diversas aplicaciones en distintas zonas del cuerpo. De acuerdo a la interacción con los tejidos del paciente, se pueden clasificar en dos tipos: bioinertes, que son los óxido metálicos que no causan reacción sobre el tejido vivo, y biorreabsorbibles o bioactivos, que ayudan a la regeneración del tejido, como es el caso de la hidroxiapatita [4,6,7].

Todos estos pueden ser producidos como materiales cristalinos o amorfos, y son normalmente clasificados por su composición química (tabla 1).

Tabla 1. Biocerámicas organizadas por su composición química [1]

Categoría	Ejemplo
Óxidos simples	Al_2O_3 y ZrO_2
Vitrocerámicas	Apatitia/wollanstonita
Silicatos	Biovidrio
Otras sales de calcio	Fosfato tricálcico
Hidroxiapatita	HA coralinas
Compuestos de matriz cerámica	Vitrocerámicas con zirconio tetragonal disperso

A diferencia de las cerámicas utilizadas en otros campos, con los biocerámicos es importante cuidar aspectos como el pH, la biocompatibilidad, la capacidad hidrofílica, la radioopacidad (sobre todo en materiales para uso odontológico), que no provoque reacciones inflamatorias, que su forma sea sin bordes afilados y que facilite la manipulación, entre otras características, para su correcto diseño. [1,3,4]

Una gran cantidad de materiales cerámicos se han utilizado con fines biomédicos, desde óxidos metálicos puros, como la alúmina, hasta compuestos de matriz cerámica química y microestructuralmente complejos. Entre las aplicaciones más significativas se encuentran el recubrimiento de hidroxiapatita en prótesis de cadera y su uso con sales de calcio para la reparación de defectos óseos y fracturas. Como parte de las investigaciones más recientes en el campo de los biocerámicos se encuentra el desarrollo de técnicas que permitan la biomimética y la liberación de fármacos o bioseñalización, lo que representa un trabajo conjunto entre la ciencia de materiales y las ciencias biológicas. [1]

2. Tipos de biocerámicos

Quizá el procedimiento clínico que más materiales de este tipo demanda es la reparación de los defectos óseos provocados por diversos problemas de salud, entre ellos los tumores, infecciones, enfermedades degenerativas, deformidades congénitas y daños causados por traumatismos. Históricamente, la mayoría de estos defectos han sido tratados con autoinjertos, es decir, con muestras de hueso tomadas de otra parte del cuerpo del mismo paciente, lo cual conlleva a posibles complicaciones mayores como infecciones, operaciones subsecuentes, dolor y pérdida de la sensibilidad, así como mayor morbilidad y costo, entre otras desventajas [8].

Otra técnica utilizada es la del aloinjerto, que es cuando se utiliza hueso proveniente de un cadáver, lo cual a su vez ha presentado problemas relacionados con la respuesta inmune y el riesgo de transmisión de enfermedades, por lo que actualmente se considera que los biocerámicos son una buena alternativa para solucionar los problemas antes mencionados, agregando además distintos beneficios, como contar con una excelente resistencia química y biológica, así como alta resistencia a la compresión y al desgaste [7,9].

Dado que los biocerámicos están diseñados para su uso dentro del cuerpo humano, en contacto con fluidos y/o tejidos corporales, es esta función la que dicta las propiedades que se esperan obtener en su síntesis, por lo tanto, su composición, microestructura, procesamiento y materia prima dependen de ella (figura 1) [4].

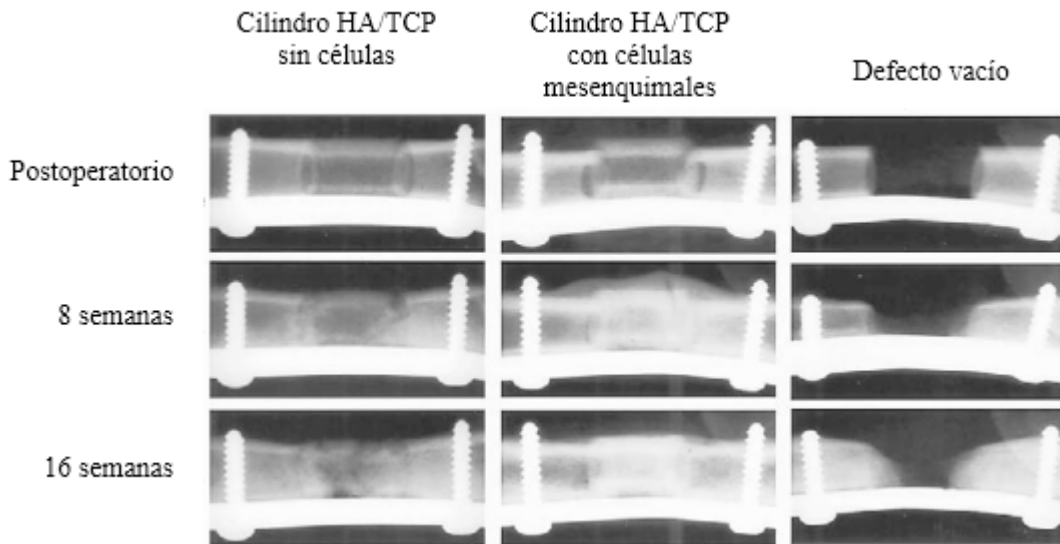


Figura 1. Radiografía de defectos óseos de 21mm en fémur canino, después de 16 semanas de cirugía. Diferencia de la recuperación de la herida al ser tratada con biocerámicos, enriquecidos con tratamiento celular y sin ningún tratamiento [10]

Los productos biocerámicos cristalinos se preparan generalmente mediante sinterizado de polvos moldeados a altas temperaturas. Los productos cerámicos con alta tenacidad y resistencia deben estar compuestos por microestructuras puras, finas y homogéneas. Para lograr esto, se deben utilizar como fuentes de partida polvos puros con un tamaño medio a pequeño y un área superficial elevada. El procedimiento de sinterización se lleva a cabo mediante un proceso de temperaturas concretas,

dentro de hornos con un ambiente controlado y adición de gases específicos. Los vidrios bioactivos se preparan convencionalmente fundiendo polvos con composiciones específicas y vertiéndolos en un molde, luego recociéndolos dentro de un horno para liberar esfuerzos internos, a temperaturas y tiempos específicos. Las vitrocerámicas bioactivas se obtienen cristalizando vidrios bioactivos a temperaturas elevadas específicas [11].

2.1. Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos son materiales bioinertes, que no muestran ninguna actividad en contacto con el tejido humano, por lo que mantendrán sus propiedades mecánicas, condiciones fisiológicas y no sufrirán ningún cambio químico, así como tampoco iniciarán ninguna respuesta biológica en su superficie ante el contacto con estos tejidos [6]

La alúmina sinterizada de alta pureza (Al_2O_3 al >99.5%) es la primera biocerámica de la que se tienen reportes para aplicaciones clínicas. Ha sido utilizada en cirugías ortopédicas de prótesis de cadera y en implantes dentales. Algunas de sus ventajas son una buena resistencia, tenacidad, alta resistencia al desgaste, a la corrosión y a la contaminación por bacterias y, por supuesto, buena biocompatibilidad, lo que ha mantenido a este material como componente principal de muchos dispositivos médicos, incluyendo el recubrimiento de dispositivos metálicos como prótesis, para mejorar su interacción con el tejido. Esta biocerámica demuestra buenos resultados en su desempeño incluso después de 20 años de su implantación [1,6]

La zirconia ZrO_2 tuvo su auge como un sustituto popular de la alúmina como biocerámica estructural, debido a su sustancialmente mayor resistencia a la fractura. Su resistencia al desgaste es mayor que la alúmina y su tenacidad permite que pueda moldearse de muchas formas y sea utilizada en recubrimientos de piezas metálicas para ortopedia [1,12].

Las propiedades mecánicas y la durabilidad de las cerámicas de zirconia están directamente asociadas con sus propiedades cristalográficas, de hecho, es la evolución de una fase polimorfa (estructura tetragonal) a una más estable (celda monoclínica); dicho mecanismo de endurecimiento explica las altas propiedades mecánicas de la zirconia y su sensibilidad a la degradación a bajas temperaturas, ya que ni la fase tetragonal, ni la cúbica, de la zirconia pura existen a baja temperatura como materiales policristalinos.

Sin embargo, ambas pueden estabilizarse a temperatura ambiente mediante la adición de óxidos. El mecanismo de estabilización aún está en discusión, pues, aunque algunos autores señalan un ordenamiento más fácil de los aniones cuando la red de cationes está desordenada, lo que permitiría que la red de zirconia alcanzara un estado más estable y así permanecer cúbica o tetragonal después del enfriamiento, otros sugieren que el cambio en el balance de carga electrónico permite que la estructura cúbica o tetragonal sobreviva. También se evocan los roles de los sitios vacantes de oxígeno y de las tensiones internas, debido a las diferencias en los radios iónicos [7].

2.2. Vitrocerámicos

Una variedad importante de las cerámicas cristalinas son los vitrocerámicos, los cuales son vidrios en combinación con zonas cristalinas generadas mediante tratamientos térmicos. El beneficio del estado vítreo inicial es el alto grado de ductilidad y la posibilidad de moldear al material con poca energía y con formas complicadas. Mientras que la transformación a su estado cristalino provee al material de una microestructura de granos finos, con poca o nula porosidad residual, dándole una buena resistencia a los impactos, gracias a no tener concentradores de esfuerzos, la composición química convencional de vitrocerámicos bioactivos incluye silicatos (SiO_4), fosfatos (PO_4), y óxidos alcalinotérreos (CaO , MgO) y alcalinos (K_2O , Na_2O). El estado vítreo se logra convencionalmente por enfriamiento rápido de óxidos metálicos, carbonatos y fluoruros fundidos, vertiéndose en un molde para obtener cierta geometría [1,11,13].

Convencionalmente, los vitrocerámicos en un sistema compuesto como $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ producen fases cristalinas con un coeficiente de expansión térmica excepcionalmente bajo, además de una alta resistencia al choque térmico. Se utiliza el compuesto P_2O_5 como agente de nucleación, dando lugar a los sistemas $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ clasificados como vitrocerámicos bioactivos y reabsorbibles, en particular la llamada apatita-wollastonita (A-W), vitrocerámica que ha sido sintetizada con un diseño específico para obtener resistencia y biocompatibilidad [1,6,7,11]

Los iones alcalinos y alcalinotérreos, también denominados modificadores, son indispensables para la bioactividad, estos disminuyen el punto de fusión, cambian la viscosidad, la densidad, el índice de refracción, dureza y la temperatura de transición vítrea del material. La formación de la fase vítrea se logra a partir de la solidificación del líquido fundido, el cambio en su volumen se puede explicar con el diagrama de transición de temperaturas (figura 2) [11,13].

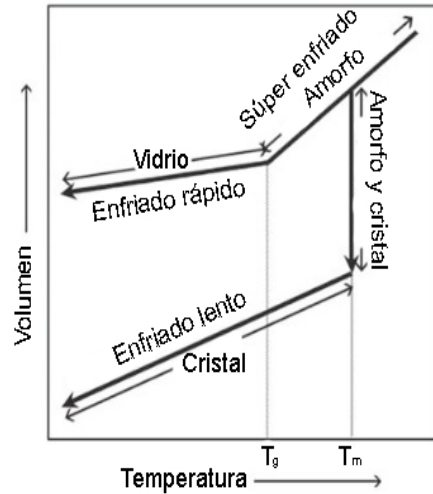


Figura 2. Cambios volumétricos en las fases amorfas y cristalinas, dependiendo de la temperatura [11]

Debido a que la estructura del vidrio es termodinámicamente metaestable, las masas fundidas deben tener una velocidad de enfriamiento rápida para no cristalizar alrededor del punto de fusión (T_m). Como la estructura del vidrio no está en un estado de equilibrio, las reordenaciones iónicas o atómicas están restringidas durante el enfriamiento, lo que implica tensiones internas. Para relajar las tensiones restantes, el vidrio debe recocerse a una temperatura adecuada. La propiedad más importante en relación con el recocido de los vidrios es la temperatura de transición vítrea (T_g), donde una masa fundida superenfriada se contrae con un coeficiente de expansión discontinuo para el vidrio (figura 1). El valor de T_g cambia con la velocidad de enfriamiento, una velocidad de enfriamiento más rápida resulta en una temperatura de transición vítrea más alta. El recocido del vidrio en la práctica se lleva a cabo durante más tiempo a una temperatura sustancialmente más baja que T_g [11,13].

Cuando el vidrio está recocido en un estado de equilibrio, a una temperatura entre T_m y T_g , se transforma a la fase cristalina, en una temperatura que se llama temperatura de cristalización (T_c). La cristalización inicialmente tiene lugar tanto en la superficie como en el interior del vidrio. Los vidrios cristalizados se denominan vitrocerámicos. El proceso de cristalización de los vidrios se caracteriza generalmente por difracción de rayos X (XRD), microscopía óptica y electrónica, y análisis térmico diferencial (DTA) [11,13].

Además del procesamiento convencional de vidrios, existe el método sol-gel, que es un proceso químico húmedo, bastante popular para la síntesis. Varias morfologías, incluido el cuerpo poroso, la película delgada y la fibra, pueden obtenerse fácilmente en condiciones relativamente manejables, controlando la transición sol-gel de la solución precursora (figura 3). Este método también se puede utilizar para el procesamiento de cerámica además de vidrios [11].

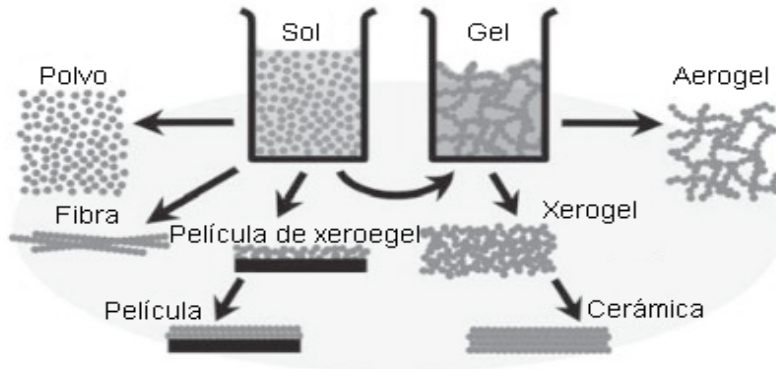
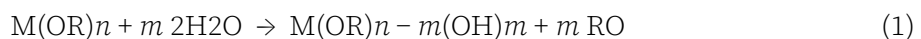


Figura 3. Diferentes materiales preparados por proceso de sol-gel [11]

Aunque se utilizan muchos compuestos como sales de nitrato y cloruro como precursores para el método de sol-gel, los más utilizados son los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$ (R: grupo alquilo, M: metal), el primer paso del método es la hidrólisis del alcóxido (ecuación 1). La reacción entre el alcóxido y el agua se promueve en un disolvente con alta afinidad, tanto para el agua como para el alcóxido:



2.3. Silicatos

Los silicatos son considerados candidatos eficientes para implantes ortopédicos en regeneración de tejido rígido y remodelación ósea. Se han llegado a ocupar en diferentes aplicaciones médicas como recubrimientos para implantes metálicos y compósitos con polímeros para dispositivos liberadores de fármacos. Se ha observado que la formación de apatita en su superficie puede formar enlaces con el tejido natural, apareciendo incluso más rápido que cualquier otro vitrocerámico e hidroxapatita, debido a la presencia de iones de silicio que participan de manera efectiva en el metabolismo durante el crecimiento óseo y proliferación celular [6,14]

Entre los biocerámicos se pueden encontrar algunos silicatos como wollastonita (CaSiO_3), larnita (Ca_2SiO_4), hatrurita (Ca_3SiO_5), monticelita (CaMgSiO_4), diópsida ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), merwinita ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$) y bredigita ($\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$), los cuales son materiales bioactivos. En la última década se han realizado muchas investigaciones con materiales cerámicos silicatos a base de calcio y magnesio, en particular la wollastonita, que presenta una alta bioactividad *in vitro* y biocompatibilidad. Compósitos como titanio-wollastonita, hidroxiapatita-wollastonita y policaprolactona-wollastonita se han desarrollado para aplicaciones biomédicas [11,15,16]

2.4. Fosfatos de calcio

Los fosfatos de calcio son utilizados como biocerámicos en la ortopedia y en la medicina maxilofacial por sus características de biocompatibilidad y osteoconducción (formación de hueso). En su mayoría, son usados para desarrollar materiales compuestos para su aplicación biomédica, su respuesta *in vivo* depende de su interacción con el tejido, porosidad, área superficial y tamaño de la partícula [15].

Las aplicaciones clínicas que tienen este tipo de biocerámicos se relacionan con la reparación del sistema esquelético, al inducir el crecimiento del tejido óseo y como relleno de tejido blando. Algunas de estas aplicaciones son:

- Relleno óseo en cavidades formadas por tumores o lesiones.
- Sustitución de hueso o porciones de hueso faltante.
- Sustitución de tejido blando faltante, como es el caso de la cavidad ocular.
- Implantes dentales.
- Reparación de diferentes tejidos en combinación con otros materiales.
- La hidroxiapatita con tamaño de poro determinado se emplea para inducir el crecimiento de hueso y/o como sistema de liberación de fármacos [1].

Son minerales que comprenden iones de calcio (Ca^{2+}) con iones ortofosfatos (PO_4^{3-}) o pirofosfatos ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$). El cuerpo humano requiere de iones de calcio y fosfato para la formación de hueso y esmalte dental. Según su solubilidad en un entorno fisiológico, los diferentes tipos de fosfato de calcio biocompatibles se pueden ordenar de la siguiente forma: Fosfato tetracálcico ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$), fosfato de calcio amorfo, α -fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), β -fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$) e hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) [16]

2.5. Hidroxiapatita (HA)

La hidroxiapatita (HA), un fosfato de calcio hidratado ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), es un mineral presente en los vertebrados (cerca del 55% de la composición de los huesos, 96% de la composición del esmalte dental y 70% de la composición de dentina), que funciona como reserva de calcio y fosfato. Para su uso como injerto, puede ser obtenido por desnaturalización de tejido óseo (usualmente de origen bovino), derivaciones del coral, o por precipitación acuosa de soluciones de fosfatos (HA sintética). La HA natural y sintética es termodinámicamente estable en un pH fisiológico, lo que le permite formar enlaces químicos con el tejido óseo, gracias a que su superficie permite la interacción de enlaces de tipo dipolo facilitando la adsorción de moléculas de agua, proteínas y colágena, lo que facilita la regeneración tisular [7,11,17-19].

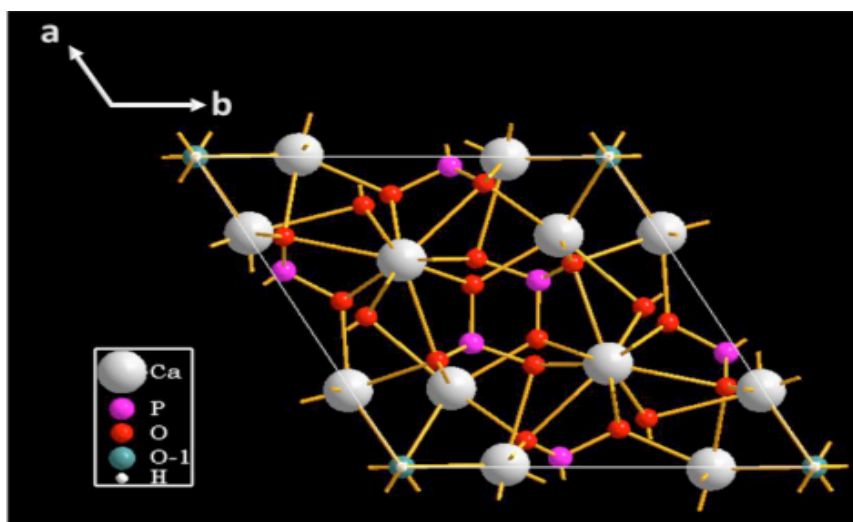


Figura 4. Celda unitaria de hidroxiapatita cristalina.[20]

Aunque su fuerza y tenacidad no se compara con otros materiales, tiene ventajas fisicoquímicas como estabilidad, biocompatibilidad y el ser inerte. Ha logrado, entre otras mejoras, ofrecer una solución para la reparación de grandes defectos óseos, del orden de centímetros, sin riesgo de respuesta inmune o de otro tipo de padecimientos que suelen desencadenarse con los injertos de hueso. Una alternativa es la llamada hidroxiapatita coralina, extraída mediante procesos térmicos del coral, que convierte el carbonato de calcio en fosfato de calcio (hidroxiapatita), el cual tiene una estructura naturalmente porosa (mayores a $100\mu\text{m}$), ideal para el crecimiento óseo [9].

En la síntesis de Hidroxiapatita por sol-gel, se utiliza preferiblemente $C_6H_5PCl_2$ en lugar de alcóxido, debido a la alta volatilidad de este último. El compuesto $C_6H_5PCl_2$ se hidroliza con agua pura mezclada con acetona y luego se oxida con aire, después de la adición de la cantidad apropiada de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. La muestra obtenida cambia a un sol por debajo de $50^\circ C$ y a un polímero por calentamiento adicional. El polímero precursor de HA se usa generalmente para el recubrimiento por inmersión de HA sobre sustratos [11].

3. Técnicas de manufactura

Diversas técnicas de síntesis se han probado en la preparación de este tipo de materiales, dependiendo de las características buscadas y de su viabilidad como método de producción. El sinterizado en estado sólido es una técnica simple usada en la preparación de biocerámicos con tratamientos térmicos de alta energía durante periodos prolongados, por lo que su limitación es el alto consumo de energía, además de un aumento en el tamaño de grano de la biocerámica, un efecto indeseable. Un mayor desarrollo en el proceso de sinterizado en estado sólido como la molienda mecánica de alta energía, puede alterar la homogeneidad y porosidad del material [1,21].

Para mantener la homogeneidad del producto, se prefieren los métodos químicos húmedos como hidrotermal, precipitación, sol-gel y técnicas de combustión. Sin embargo, la solubilidad de las materias primas es un gran desafío durante la preparación de polvos de silicato de óxido ternario y cuaternario, mediante métodos hidrotermales y de precipitación. El método sol-gel es una ruta simple para obtener múltiples redes de óxidos a través de la polimerización de las materias primas involucradas en la preparación y ayuda a lograr el producto final a baja temperatura en comparación con el método convencional de estado sólido. En los últimos años, se descubrió que la técnica de combustión asistida por sol-gel es una ruta de bajo costo de procesamiento y eficiencia energética para la preparación de silicatos de base cerámica bioactiva con un área de superficie alta (figura 5) [16,22-24].

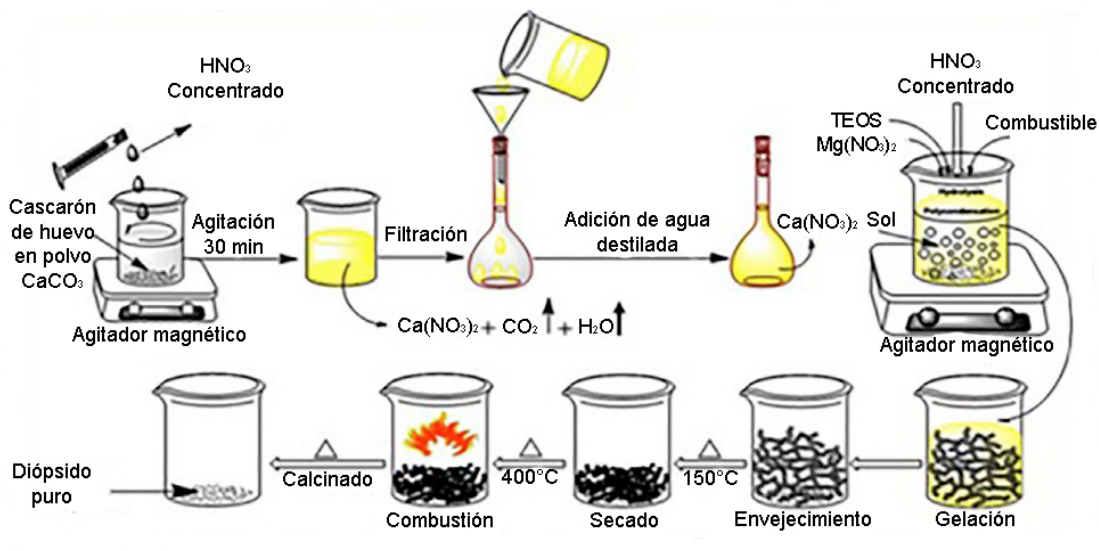


Figura 5. Síntesis de dióxido por combustión asistida por sol-gel [15]

La técnica de combustión asistida con sol-gel es un método híbrido de técnicas sol-gel y de combustión, que favorece a la formación de un producto nanocrystalino homogéneo a baja temperatura. Esto se debe a la alta propiedad exotérmica producida durante la reacción de combustión, donde tiene lugar la formación de fases de los materiales. De ahí que el papel de los combustibles en esta técnica sea muy significativo, pues forman complejos con cationes metálicos y previene la precipitación de iones metálicos y, asimismo, la descomposición del combustible libera una gran cantidad de gases durante la combustión, lo que ayuda a inducir porosidad en el material. El ácido cítrico, la glicina y la urea son los combustibles más utilizados en la síntesis de combustión, con una temperatura de llama adiabática de 1279 °C, 1260 °C y 1169 °C, respectivamente. Se ha empleado la síntesis de combustión en solución para obtener dióxido puro a 800 °C utilizando glicina y nitrato de amonio como combustible y oxidante, respectivamente [15,16,21,25].

Las técnicas convencionales de manufactura de andamios biocerámicos utilizan métodos de sustracción, en la que parte de los materiales es removida para lograr las propiedades deseadas; incluyen métodos como moldeado por solventes, lixiviación de partículas, liofilización, separación de fases inducidas térmicamente, formación de polvos, electrohilado, sinterizado selectivo por láser, entre otros (tabla 2). Generalmente estas técnicas se trabajan con facilidad y tienen bajo costo, aunque también tienen limitaciones, como la dificultad de obtener geometrías complejas [18].

Tabla 2. Métodos convencionales de manufactura: descripción y andamios [18]

Técnica	Descripción	Material
Secado por congelación	Un material polimérico se disuelve en un disolvente y la solución obtenida se enfría por debajo de su punto de congelación llevando el disolvente a solidificación. Este sistema se lleva a un liofilizador, previamente ajustado con una temperatura por debajo del punto de congelación del solvente y una presión por debajo de la presión atmosférica para promover la sublimación del solvente. El resultado es la formación de una estructura porosa, con múltiples espacios vacíos y canales conectados.	Gelatina HAp PLA PCL Chitosan
Espumas cerámicas	Los agentes de expansión se utilizan para presurizar polímeros moldeados. Estos agentes generan burbujas de gas que actúan como formadores de porosidad, provocando expansión en el volumen y reducción en la densidad de los polímeros. Cuando se asocia con la técnica de réplica, la espuma polimérica se impregna con una suspensión cerámica. La estructura sinterizada a alta temperatura degrada el polímero, dando como resultado una estructura cerámica porosa.	HAp β -TCP
Conformado de polvos	Se prepara una suspensión de partículas cerámicas en un líquido apropiado para formar una pasta. El sinterizado posterior da como resultado andamios porosos.	PLGA HAp
Electrohilado	Se utiliza un campo eléctrico para formar fibras con diámetros que van desde la escala micrométrica hasta la nanométrica. Un aparato típico consta de una bomba de infusión, un juego de jeringas y una aguja metálica para la formación de la gota giratoria, un colector y el sistema eléctrico. La diferencia de potencial aplicada por el sistema eléctrico genera campos eléctricos elevados y su fuerza supera la tensión superficial de la gota, alargándola, después de la evaporación del solvente, las fibras y recogidas.	PLA β -TCP

Gracias a la gran área superficial de las matrices mesoporosas se pueden funcionalizar con distintas moléculas orgánicas, de diferente naturaleza y tamaño, por medio de adhesión de sustrato, así como con la posibilidad de nanoestructurar de manera fisicoquímica y topográfica la superficie. También se podrán incluir fármacos para su posterior liberación gradual [26].

Así, se han desarrollado diferentes métodos de síntesis para mejorar la geometría, propiedades mecánicas, porosidad y biocompatibilidad de estos materiales. Es de notar que los procesos que han permitido seleccionar el tamaño y forma de las partículas de hidroxiapatita, los compósitos con materiales poliméricos desarrollados con manufactura aditiva y los procesos de extrusión de polvos que han permitido la investigación para el desarrollo de herramientas ortopédicas formadas por HA, entre otros trabajos, prometen mejorar el campo de los biocerámicos en el futuro [18,20,26–28].

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de UNAM-DGAPA-PAPIIT a través de los proyectos con clave IT100117, TA200520 e IT101221. Además, el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), a través de la beca 895952. A la Dra. María Cristina Piña Barba, al Dr. David Mauricio Giraldo Gómez y al Dr. Arturo Barba Pingarrón, por hacer esto posible.

Referencias

- [1] Shackelford JF. *Bioceramics - current status and future trends*. Mater Sci Forum. 1999;293:99–106.
- [2] Pacheco MB, Cárdenas MA. *Tapón apical con biocerámicos: tratamiento del ápice abierto en una cita*. Odontol Vital. 2018;29:33–8.
- [3] Park J, Bronzino J. *Biomaterials* [Internet]. Park JB, Bronzino JD, editors. New York: CRC Press; 2002. Available from: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781420040036>
- [4] Guitian F. *Biocerámicas*. In: Cajastur, CINN, editors. Mater Una visión desde lo nano y lo bio. Gijón, España: Universidad de Santiago de Compostela; 2010.
- [5] Wang M. *Developing bioactive composite materials for tissue replacement*. Biomaterials [Internet]. 2003;24:2133–51. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961203000371>
- [6] Venkatraman SK, Swamiappan S. *Review on calcium- and magnesium-based silicates for bone tissue engineering applications*. J Biomed Mater Res - Part A. 2020;108:1546–62.
- [7] Best SM, Porter AE, Thian ES, Huang J. *Bioceramics: Past, present and for the future*. J Eur Ceram Soc. 2008;28:1319–27.

- [8] Dogan N, Hüsing-Kabar A, Schmidt HH, Cicinnati VR, Beckebaum S, Kabar I. *Acute allograft rejection in liver transplant recipients: Incidence, risk factors, treatment success, and impact on graft failure*. J Int Med Res. 2018;46:3979–90.
- [9] Younger EM, M.W. C. *Morbidity at bone graft donor sites*. Orthop Trauma. 1983;3:192–5.
- [10] Liu W, Zhang SN, Hu ZQ, Feng SM, Li ZH, Xiao SF, et al. *Study of Recellularized Human Acellular Arterial Matrix Repairs Porcine Biliary Segmental Defects*. J Tissue Eng Regen Med [Internet]. The Authors; 2019;41:232–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-436630-5.50032-5>
- [11] Kokubo T, editor. *Bioceramics and their clinical applications*. Hong Kong: Japan Medical Materials; 2008.
- [12] Khaira PHK. *Materials Science and Engineering for the 1990s* [Internet]. Introd. to Eng. Mater. Washington, D.C.: National Academies Press; 1989. Available from: <http://www.nap.edu/catalog/758>
- [13] TANAKA Y, YAMASHITA K. *Fabrication processes for bioceramics*. Bioceramics their Clin Appl. Tokyo Medi. 2008.
- [14] Ni S, Chang J. In vitro *Degradation, Bioactivity, and Cytocompatibility of Calcium Silicate, Dimagnesium Silicate, and Tricalcium Phosphate Bioceramics*. J Biomater Appl [Internet]. 2009;24:139–58. Available from: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0885328208094745>
- [15] Choudhary R, Manohar P, Vecstaudza J, Yáñez-Gascón MJ, Sánchez HP, Nachimuthu R, et al. *Preparation of nanocrystalline forsterite by combustion of different fuels and their comparative in-vitro bioactivity, dissolution behaviour and antibacterial studies*. Mater Sci Eng C [Internet]. 2017;77:811–22. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493116326935>
- [16] Venkatraman SK, Swamiappan S. *Review on calcium- and magnesium-based silicates for bone tissue engineering applications*. J Biomed Mater Res - Part A. 2020;108:1546–62.
- [17] Gómez L. *Manufactura aditiva de andamios de policaprolactona/hidroxiapatita para regeneración ósea*. UNAM; 2017.
- [18] Özcan M, Hotza D, Fredel MC, Cruz A, Volpato CAM. *Materials and Manufacturing Techniques for Polymeric and Ceramic Scaffolds Used in Implant Dentistry*. J Compos Sci [Internet]. 2021;5:78. Available from: <https://www.mdpi.com/2504-477X/5/3/78>
- [19] Jeong J, Kim JH, Shim JH, Hwang NS, Heo CY. *Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration*. Biomater Res [Internet]. 2019;23:4. Available from: <https://biomaterialsres.biomedcentral.com/articles/10.1186/s40824-018-0149-3>

- [20] Sandoval Arriaga TRY. *Estudio morfológico y estructural de hidroxiapatita obtenida por Sol-Gel cambiando los parámetros temperatura de mezclado y velocidad de goteo*. UNAM; 2020.
- [21] SHERIKAR BN, UMARJI AM. *Synthesis Of Diopside By Solution Combustion Process Using Glycine Fuel*. Int J Mod Phys Conf Ser [Internet]. 2013. p. 217–23. Available from: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S2010194513010155>
- [22] West AR. *Solid State Chemistry and its Applications*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.; 2014.
- [23] Piras CC, Fernández-Prieto S, De Borggraeve WM. *Ball milling: a green technology for the preparation and functionalisation of nanocellulose derivatives*. Nanoscale Adv [Internet]. 2019;1:937–47. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8NA00238J>
- [24] Brinker CJ, Scherer GW. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press; 2013.
- [25] Bovand D, Arabi AM, Bovand M. *Microwave assisted solution combustion synthesis of β -tricalcium phosphate nano-powders*. Boletín la Soc Española Cerámica y Vidr [Internet]. 2018;57:240–6. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0366317518300323>
- [26] Kumar A, Kargozar S, Baino F, Han SS. *Additive Manufacturing Methods for Producing Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-Based Composite Scaffolds: A Review*. *Front Mater* [Internet]. 2019;6:3389. Available from: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmats.2019.00313/full>
- [27] Gómez-Lizárraga KK, Flores-Morales C, Del Prado-Audelo ML, Álvarez-Pérez MA, Piña-Barba MC, Escobedo C. *Polycaprolactone- and polycaprolactone/ceramic-based 3D-bioplotted porous scaffolds for bone regeneration: A comparative study*. Mater Sci Eng C [Internet]. 2017;79:326–35. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493117310056>
- [28] Muñoz Juárez I. *Extrusión de polvo de hidroxiapatita utilizando la técnica SPE*. UNAM; 2016.

Biopolímeros, fundamentos, procesamiento y aplicaciones

Barba Ostría C¹, Guamán Bautista L², Barba Pingarrón A³, Trujillo Barragán M.⁴

¹ Universidad San Francisco, Quito, Ecuador

² Universidad Tecnológica Equinoccial, Quito, Ecuador

³ Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA). Facultad de Ingeniería, UNAM. México

⁴ Unidad de Alta Tecnología, Facultad de Ingeniería, UNAM, Querétaro, México

E-mail: carlosbarba.ostría@gmail.com

1. Introducción

Los polímeros, particularmente los polímeros sintéticos, han estado presentes por más de un siglo y su presencia e importancia en la vida cotidiana es cada vez mayor. Esto se refleja en aspectos como su ascendente número de aplicaciones, en una serie de campos cada vez más grande, la enorme variedad de polímeros disponibles al momento, la diversidad creciente de procesos de producción y de conformado que se han venido generando para su procesamiento, así como en la enorme cantidad de toneladas de polímeros sintéticos generados hasta la fecha, (la gran mayoría de las cuales, se han producido mediante procesos petroquímicos, a partir del petróleo, recurso no renovable, en riesgo y con tendencia a la disminución de su disponibilidad, con cada vez mayores complicaciones para su extracción y procesamiento) [1].

A pesar de los avances en la producción de polímeros o la diversificación de procesos de manufactura y aplicaciones novedosas, uno de los problemas aún sin resolver es la ausencia de procesos eficientes de manejo de residuos, que permitan reutilizar y/o reciclar la gran mayoría de los polímeros producidos, y disminuir el impacto ambiental que estos polímeros sintéticos pueden generar. Debido a esto último, la producción biológica de polímeros a partir de fuentes renovables e idealmente biodegradables ha despertado un gran interés como una muy prometedora vía hacia condiciones más cercanas al desarrollo sustentable. Sin embargo, al cabo de todo ese tiempo, en estos momentos, no existe una solución que pueda satisfacer plenamente el manejo posterior a su utilización, de modo que pueda cumplir con los requerimientos ambientales necesarios y ello ha impulsado y ha hecho nacer y crecer un interés cada vez mayor para desarrollar polímeros, a partir de otras fuentes más acordes con la naturaleza.

Este es, justamente, el campo de los biopolímeros. Una primera aproximación es la de considerar a los polímeros naturales o biopolímeros como “compuestos poliméricos sintetizados por los seres vivos y que cumplen funciones biológicas” [2]. Otra visión semejante los define como “polímeros generados bajo condiciones naturales como parte del ciclo de crecimiento de algunos organismos” [3]. Una de las características más distintivas y deseables de algunos biopolímeros es que se puedan degradar por mecanismos biológicos relativamente simples. Además, en función de sus características y propiedades, en muchos casos similares a las de polímeros derivados de petróleo, este tipo de polímeros resultan una buena alternativa para sustituir el uso de polímeros sintéticos en algunas aplicaciones. Varios de ellos cumplen, adicionalmente con la posibilidad de ser, al menos en algún grado, biodegradables y, de hecho, se han identificado, asimismo, algunos microorganismos y enzimas capaces de biodegradarlos.

Una de las ventajas de los biopolímeros, respecto a los materiales sintéticos son su biodegradabilidad, su biocompatibilidad y que, en varios casos son renovables (figura 1).

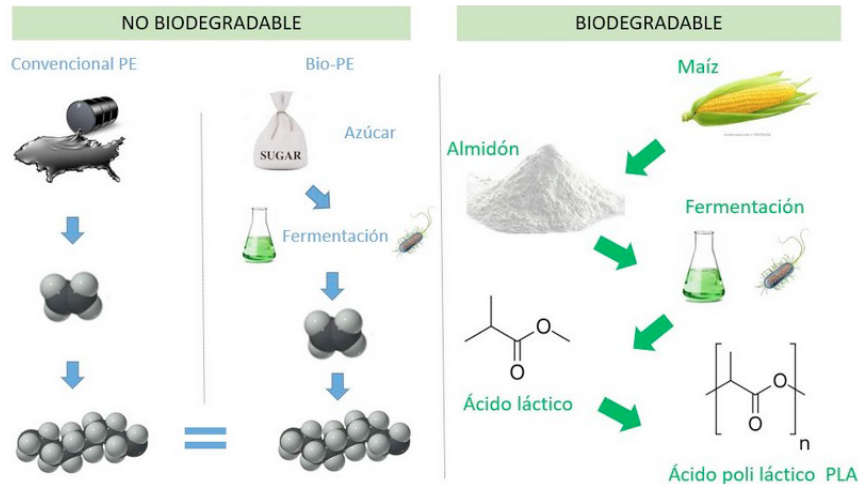


Figura 1. Algunos orígenes de diversos ejemplos de biopolímeros
<https://www.mexpolimeros.com/biopol%C3%ADmeros.html>

Una ventaja adicional de estos bioplásticos es que pueden procesarse mediante las mismas tecnologías que los materiales termoplásticos convencionales, tales como extrusión, soplado o inyección. [4]



Figura 2. Muestra de biopolímeros provenientes de la naturaleza [13]

2. Panorámica de biopolímeros con perspectivas industriales

La gran diversidad de biopolímeros que existen se puede agrupar tomando en cuenta características variadas tales como su origen, su funcionalidad, su estructura o su composición.

Por ejemplo, desde el punto de vista de su origen, se pueden clasificar en: polímeros basados en recursos renovables, polímeros biodegradables basados en monómeros bioderivados y biopolímeros sintetizados por microorganismos. En cuanto, por ejemplo, a su estructura pueden clasificarse en lineales o ramificados.

En cuanto a los polímeros extraídos de la biomasa, destacan, entre otros factores, por ser los que en mayor medida se han investigado, los provenientes del almidón, formado por la mezcla de los polímeros amilosa y amilopectina [1], cuyo mayor uso está orientado a la fabricación de envases y embalajes y la mitad de ellos constituidos de mezclas de almidón con otros polímeros, primordialmente con poliprolactona y poliésteres alifático-aromáticos. El papel fundamental del almidón es el de funcionar como reforzante, aumentando, entre otras, algunas propiedades mecánicas, como producto del entrecruzamiento físico formado por los enlaces hidrógeno. Una variante interesante es el llamado almidón termoplástico, que consiste en un almidón modificado por la adición de plastificantes y procesado bajo condiciones de presión y temperatura que permiten modificar la condición de cristalinidad del almidón para convertirlo en un termoplástico de carácter amorfo. Sin embargo, aun hay características que superar, tales como la limitada solubilidad en agua y el envejecimiento rápido que experimentan, al lado de sus reducidas propiedades me-

cánicas. El 75% de los polímeros de almidón se usan en la fabricación de envases y embalajes. Las mezclas de almidón con poliésteres alifáticos mejoran su procesabilidad y biodegradabilidad. Para ello, los poliésteres más adecuados son la policaprolactona y los poliésteres alifático-aromáticos. El almidón es un polímero con alto potencial de utilización en la síntesis de materiales biodegradables. Sin embargo, su uso tiene limitaciones debido a su baja resistencia a la humedad, baja procesabilidad e incompatibilidad con algunos polímeros hidrofóbicos. El almidón termoplástico es un almidón modificado por la adición de plastificantes y procesado bajo condiciones de presión y calor hasta destruir la estructura cristalina del almidón y formar un almidón termoplástico amorfo (figura 3).

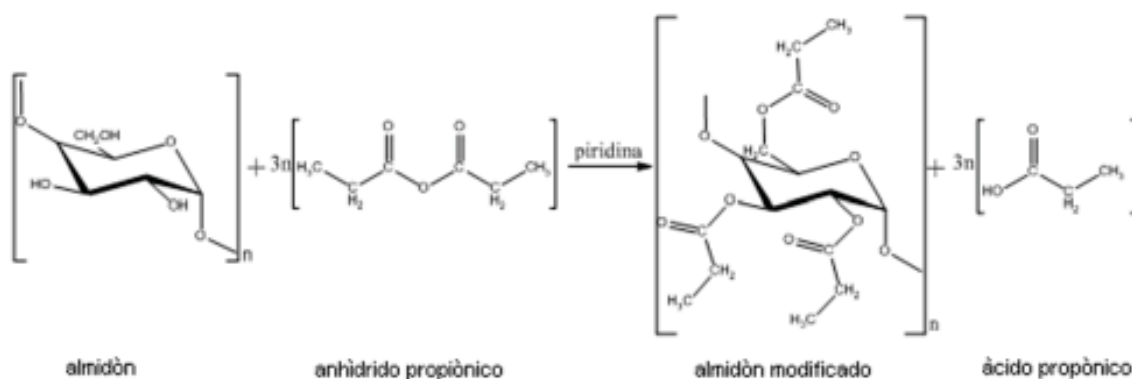


Figura 3. Ejemplo de posible modificación del almidón para su aplicación en biopolímeros [1]

Otro grupo valioso de biopolímeros provenientes de este grupo son los basados en celulosa, que se producen mediante modificación química de celulosa natural. La celulosa de plantas y la de bacterias presentan la misma estructura química pero diferentes propiedades fisicoquímicas. Las bacterias generalmente producen celulosa como un componente extracelular para protección de agentes mecánicos y químicos, así como para facilitar la adhesión de células a tejidos huéspedes. El mercado de celulosa es un mercado maduro a excepción de la celulosa producida por la vía bacteriana [1,7] (figura 4).

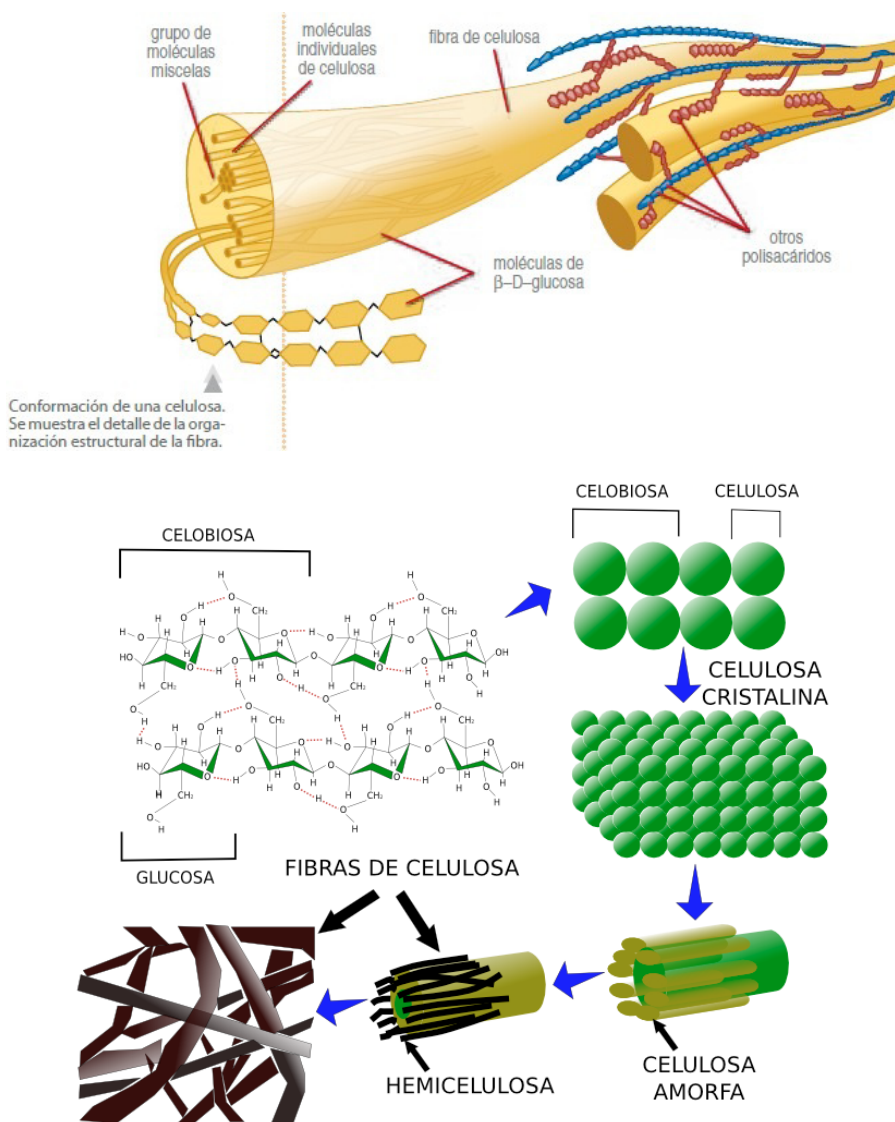


Figura 4. Muestra de la formación y variedades de la celulosa
<https://www.fullquimica.com/www.escuelapedia.com>

De ese polímero hay otros derivados que se encuentran comercialmente, tales como carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y acetato de celulosa. La carboximetilcelulosa se ha obtenido en presencia de ácido monocloroacético vía una reacción de carboximetilación y variando el contenido de hidróxido de sodio [5]. Otra variante interesante por sus condiciones hidrofílicas y su capacidad para formar películas es la hidroxipropilmetilcelulosa.

Otro derivado de la celulosa ampliamente utilizado es el acetato de celulosa, que se viene utilizando para aplicaciones en el empaqueo de alimentos. Un desarrollo interesante está reportado en [8], donde a partir del uso del fruto *Cucumis Metuliferus* se han podido generar películas de polietileno de baja densidad con actividad antioxidante, lo que la hace viable para aplicaciones en el campo de la industria del empaqueo de alimentos. Una variante más es la celulosa regenerada que se refiere a la disolución química de celulosa natural, originalmente insoluble, seguida por la recuperación del material a partir de la solución por medio de diferentes métodos, como procesos de carbonato de celulosa o procesos viscosos. Recientemente, el procesamiento de materiales lignocelulósicos provenientes de desperdicios agrícolas, a través de mecanismos sustentables, ha ganado mucho interés. Una muestra de ello es el empleo de micro y nanorrellenos, por ejemplo, Beltrán y otros [8] reportan el reforzamiento de ácido poliláctico reciclado.

Un biopolímero muy relevante es el propio ácido poliláctico (PLA) que se sintetiza químicamente a partir de algunas azúcares simples obtenidas a partir de biomasa fermentada a ácido láctico. Se describe como un polímero sintético termoplástico de la familia de poliésteres alifáticos derivado de materias primas renovables, que se producen a partir del ácido láctico. Las moléculas de ácido poliláctico se pueden sintetizar mediante un proceso de polimerización por condensación de ácido láctico a temperatura mayor a 120°C. Se considera un polímero biodegradable, reciclable y compostable y se requiere menos energía para su producción que los polímeros basados en el petróleo. De hecho, es uno de los biopoliésteres más prometedores para aplicaciones masivas a nivel industrial debido a su amplia disponibilidad, sus buenas propiedades mecánicas, su costo competitivo y que puede ser reciclado siguiendo los procesos de reciclaje mecánico usados para los plásticos tradicionales.

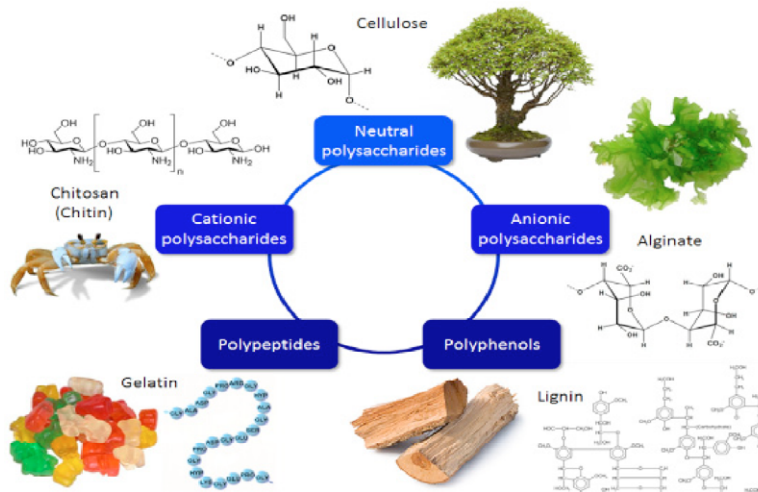
Las propiedades mecánicas y el nivel de cristalización dependen principalmente del peso molecular y la composición estereoquímica de la cadena principal. Las propiedades mecánicas pueden mejorarse mediante la mezcla con otros biopolímeros como el PHA en proporciones de hasta un 20%. Se ha propuesto que puede funcionar como un sustituto del PET. Es un biopolímero muy empleado como andamio en ingeniería de tejidos, crecimiento celular y como apoyo a la liberación de fármacos. Un grupo adicional que merece mención son los biopolímeros obtenidos empleando para ello microorganismos, que han venido incrementando su presencia. En este sentido, una muestra de ello es la familia de los polihidroxialcanoatos (PHAs's) que son poliésteres sintetizados, controlados por medio de fermentación bacteriana. De entre ellos, el polihidroxibutirato (PHB) es el más simple y común de esta familia.

Una variante de ellos, el polihidroxibutirato-hidroxihexanoato (PHBH) se ha desarrollado [14] como material para el empaque alimenticio.

De momento se han descubierto más de 150 unidades monoméricas diferentes dentro de la familia del PHA. Diversas investigaciones han estudiado la influencia de la estructura, el comportamiento mecánico, así como la influencia de la cristalinidad. De acuerdo con las contribuciones de los autores se ha llegado a la conclusión de que los polihidroxicanoatos impactan en áreas como empaques, pinturas, medicinas, farmacia, agricultura y alimentos.

Se suman a los anteriores los conocidos como biopolímeros naturales derivados, estos son los polisacáridos que son no tóxicos y biodegradables, que han venido incrementando sus potenciales aplicaciones en diferentes campos. Los polisacáridos con celulosa se señalan como algunos de los más abundantes polímeros en la naturaleza. Los más abundantes polisacáridos se pueden obtener de las plantas, otros provienen de origen animal (por ejemplo, quitosán) y existen otros más cuyo origen son microorganismos. De hecho, la producción de biopolímeros [6] basados en microorganismos actualmente tiene una considerable atención como un método de producción sustentable.

En cuanto a la quitina que es un ejemplo de polisacárido tiene la característica de ser insoluble en su forma nativa aunque el quitosán, una forma deacetilada de la quitina, sí es soluble en agua. Estos polímeros son ampliamente empleados en la industria de los cosméticos, debido a su capacidad para retener agua y sus capacidades humectantes.



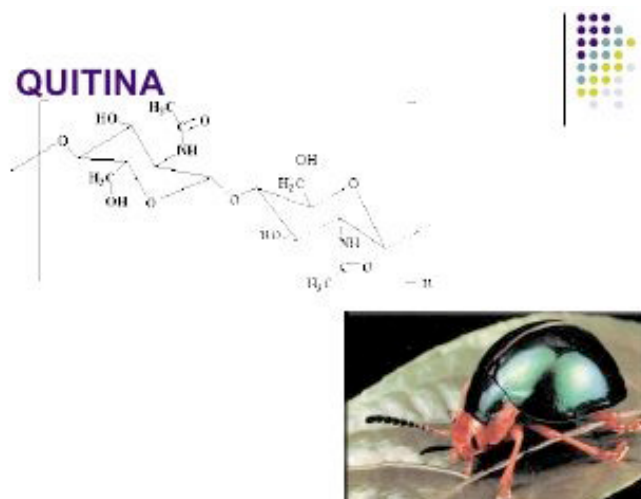


Figura 5. Algunos ejemplos de biopolímeros provenientes de recursos naturales renovables [13]

Al momento existe la realidad de una serie de plásticos industriales que, por muchos años se han obtenido por procesos clásicos del campo de la petroquímica, y se empiezan a procesar por rutas más amigables con el medio ambiente. Ejemplos de ello son el polietileno, el PET y la familia de las poliamidas y, asimismo, se han desarrollado materiales compuestos con la adición de diversas fibras, de nanopartículas, nanotubos, lo que ha traído beneficios destacados en la reducción de la emisión de gases.

El término biodegradación, en el campo de los polímeros, hace referencia al ataque de microorganismos a estos materiales, proceso a través del cual, se obtiene la desintegración del polímero en pequeños fragmentos, debido a la ruptura de enlaces en su cadena principal. Debido al tamaño molecular de los polímeros y a su falta de solubilidad en agua, los microorganismos no son capaces de transportar el material polimérico a sus células, donde la mayoría de los procesos bioquímicos tienen lugar, por lo que inicialmente excretan enzimas extracelulares que depolimerizan el material fuera de las células. Los productos finales de este proceso son: agua, dióxido de carbono, metano y materia orgánica.

Existen diferentes mecanismos de biodegradación de polímeros. Un mecanismo frecuente es la hidrólisis, que puede modificarse por la difusión del agua, a través del polímero. Los procesos de biodegradación se realizan en dos etapas: la primaria, en la que se producen alteraciones estructurales en la molécula (lo que provoca pérdida de propiedades fisicoquímicas) y la secundaria, en la que las sustancias

químicas son metabolizadas por los microorganismos como fuente de carbono y energía y son transformadas en compuestos inorgánicos, con presencia o ausencia de oxígeno, La biodegradación depende tanto de factores ambientales como de la estructura química del polímero, tanto el PLA como el PHA han demostrado biodegradabilidad pero no completa biocompostabilidad. Así pues, la biodegradación es un proceso causado por enzimas secretadas por microorganismos (bacterias, hongos y actinomicetos).

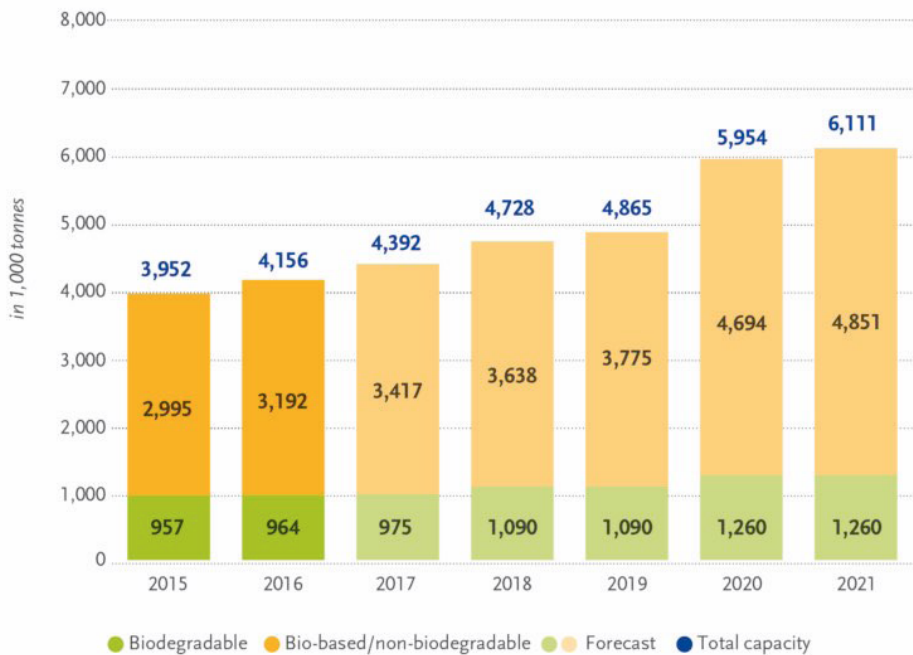
Una característica valiosa de estos biopolímeros, como se ha indicado líneas arriba, es que se pueden procesar por las tecnologías comúnmente aplicadas a los polímeros provenientes del petróleo, es decir, es posible, realizando algunas adecuaciones y agregando aditivos convenientes en varios casos, el lograr inyectar, extruir o soplar este tipo de materiales a fin de obtener productos de utilidad para diversos mercados.

Sin embargo, en términos de producción y a pesar del amplio conocimiento en el tema, aún existen varios retos por superar, como es el de aumentar la productividad cuidando la sustentabilidad con el objetivo de disminuir el precio de producción para que sea competitivo respecto a los polímeros de origen fósil.

Diferentes aspectos se han evaluado con el fin de aumentar la productividad y reducir el costo de producción del PHA como son la mejora de las bacterias por emplear, el uso de subproductos de la industria como materias primas, el diseño mejorado de biorreactores, renovadas estrategias de operación del proceso, el uso de tecnologías de modelado matemático y los desarrollos en las técnicas de caracterización, la aplicación y la biodegradabilidad de las mezclas de polímeros.

En el horizonte a futuro, que se vislumbra alentador (ver figura 6), se considera relevante mejorar la productividad de los procesos, y en concordancia con la sustentabilidad, buscar al mismo tiempo, una reducción de los costos de producción. Asimismo, otro aspecto por mejorar es el de la generación y el desarrollo de equipos y técnicas de caracterización más sensibles y uno más, de importancia creciente, es el de reducir y así, poder controlar los tiempos de los procesos de degradación de los polímeros, a fin de poder planear sus aplicaciones de una manera más apropiada y acorde a las necesidades de los consumidores y siempre en la idea de ir incrementando la congruencia con sus objetivos ambientales. Queda pues, un amplio camino aún por recorrer y las perspectivas son esperanzadoras debido a los muy amplios y perseverantes esfuerzos de personas y entidades en diversos países.

Global production capacities of bioplastics



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2016).

More information: www.bio-based.eu/markets and www.european-bioplastics.org/market

Figura 6. Perspectivas de crecimiento para la producción, usos y aplicaciones de biopolímeros

Agradecimientos

Los autores (MTB y ABP), externan su gratitud a la Dirección de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su apoyo para el desarrollo de este proyecto a través de los Programas PAPIME PE100218 “Programa para la Actualización y Mejora de la Enseñanza y Aprendizaje de temas de Materiales, Manufactura e Ingeniería de Superficies”, PAPIIT IT101318 “Desarrollo de Tecnologías de Superficie para la Optimización de Componentes y Sistemas” y PAPIIT IT101221 “Desarrollo de Tecnologías Alternativas de Modificación de Superficies para la Mejora de Materiales de Potencial Industrial”.

3. Referencias

- [1] M. Valero-Valdivieso, Y. Ortegón, Y. Uscategui. Biopolímeros: Avances y Perspectivas. *DYNA* 181, 171-180. 2013. ISSN 0012-7353
- [2] D. Rodríguez-Gómez, V. López-Ramírez, A. G. Alpizar-Negrete, M.E. Calixto-Olalde. “*Biopolímeros de Principio a Fin*”. Capítulo 9 del Libro *Mujeres en la Ciencia e Ingeniería*. A. Marroquín, J. Olivares, A. Bautista. Handbooks ECORFAN- México, Querétaro, 2020.
- [3] M. Gopal, P. Bharathi, R.M. Akila. A Comprehensive Review on Biopolymers. *Sci. Revs. Chem. Commun* 4(2), 2014, 61-68. ISSN 2277-2669.
- [4] H.S. Villada, H.A Acosta. Biopolímeros Naturales usados en empaques biodegradables. *Temas Agrarios*, 12 (2), 5-13. 2007.
- [5] W. Klunklin, K. Jantanasakulwong, Y. Phimolsiripol et al. Synthesis, Characterization and Application of Carboxymethyl Cellulose from Asparagus Stalk End. *Polymers* 2021, 13, 81
- [6] Balart, R.; Garcia-Garcia, D.; Fombuena, V.; Quiles-Carrillo, L.;Arrieta, M.P. Biopolymers from Natural Resources. *Polymers* 2021, 13, 2532. <https://doi.org/10.3390/polym13152532>
- [7] U. Romling. Molecular biology of cellulose production in bacteria. *Res Microbiol* 2002. 153 (4) 205.
- [8] Arrieta, M.P.; Garrido, L.; Faba, S.; Guarda, A.; Galotto, M.J.; López de Dicastillo, C. Cucumis metuliferus Fruit Extract Loaded. Acetate Cellulose Coatings for Antioxidant Active Packaging. *Polymers* 2020, 12, 1248.
- [9] F. Beltrán, M. Arrieta, G. Gaspar, M. de la Orden, J. Martínez, Effect of Lignocellulosic Nanoparticles Extracted from Yerba Mate (*flex paraguariensis*) on the Structural, Thermal, Optical and Barrier Properties of Mechanically Recycled Poly(lactic acid). *Polymers*, 2020, 12, 1878.
- [10] M. Caminero, J. Chacón, E. García-Plaza, P. Núñez, J. Reverte, J. Becar. Additive Manufacturing of PLA-Based Composites Using Fused Filament Fabrication: Effect of Graphene Nanoplatelet Reinforcement on Mechanical Properties, Dimensional Accuracy and Texture. *Polymers* 2019, 11, 799; doi:10.3390/polym11050799
- [11] G. Özgül, H.; Tatlı, O. (2021). “Mechanical characterization of polylactic acid polymer 3D printed materials: the effects of infill geometry”. *Rev. Metal.* 57(3): e202. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.202>.

- [12] A. Rodríguez-Panes, J. Claver, A. M. Camacho. (2018). The Influence of Manufacturing Parameters on the Mechanical Behaviour of PLA and ABS Pieces Manufactured by FDM: A Comparative Analysis. *Materials* 11, no. 8: 1333. <https://doi.org/10.3390/ma11081333>.
- [13] **Hassan, M. Bai J., Dou D.** Biopolymers; Definition, Classification and Applications. *Egyptian Journal of Chemistry*. DOI:10.21608/EJCHEM.2019.6967.1580.
- [14] Ivorra-Martínez, J.; Verdu, I.; Fenollar, O.; Sánchez-Nacher, L.; Balart, R.; Quiles-Carrillo, L. Manufacturing and Properties of Binary Blend from Bacterial Polyester Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and Poly(caprolactone) with Improved Toughness. *Polymers* 2020, 12, 1118.

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11



**Texto Iberoamericano de Avances
en Manufactura (TIBAM)**

se publicó digitalmente en el repositorio de la Facultad de Ingeniería en abril de 2024. Primera edición electrónica de un ejemplar (49 MB) en formato PDF.

El cuidado de la edición y diseño estuvieron a cargo de la Unidad de Apoyo Editorial de la Facultad de Ingeniería.

La familia tipográfica utilizada fue *Source Serif 4* para títulos y textos con sus respectivas variantes.