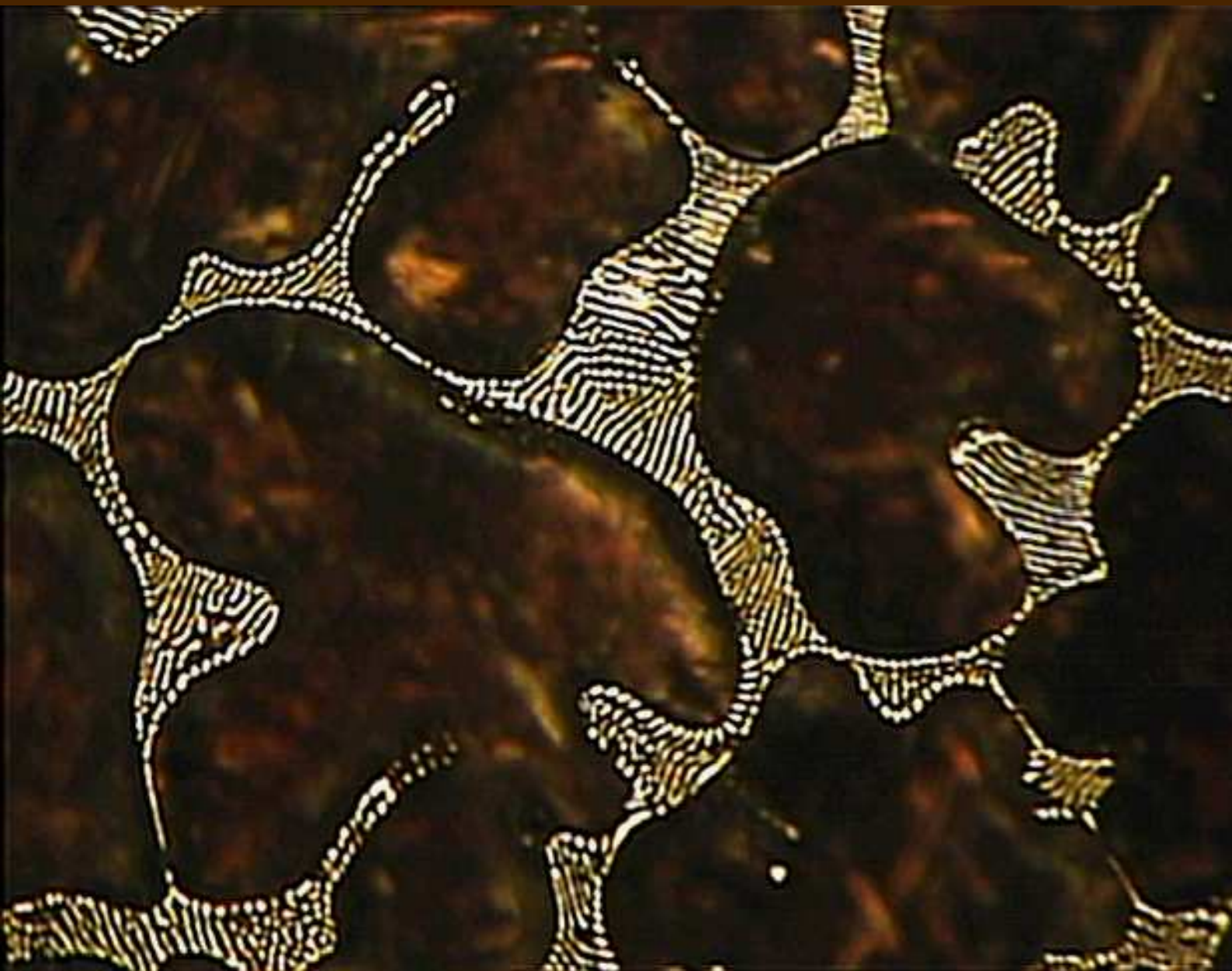




**PUBLICACIÓN DE LA ASOCIACIÓN  
ARGENTINA DE MATERIALES**

**Noviembre 2010 - Volumen 7 N°2**



- ⊗ **Formación de vacancias en metales y aleaciones, desde el enfoque atomístico - Ana María Monti**
- ⊗ **Pérdidas magnéticas en aceros eléctricos de ultrabajo carbono - Betania Biagini**
- ⊗ **Compuestos basados en policaprolactona y fibras naturales: efecto del tamaño y contenido de refuerzo - Leandro N. Ludueña**



### Comisión Directiva de la SAM

Presidente: Dr. Carlos Schvezov  
Vice Presidente: Dr. Ricardo Romero  
Secretaria: Dra. Alicia Ares  
Pro Secretaria: Dra. Sonia P. Brühl  
Tesorero: Mg. Mario Rosenberger  
Pro Tesorera: Dra. Elena Brandaleze  
Vocales Titulares: Dr. Rubén González  
Dr. Marcelo Stipcich  
Ing. Juan Pérez Ipiña  
Vocales Suplentes: Ing. Alberto Lucaioli  
Dr. C. González Oliver  
Dr. Mirco Chapetti  
Revisor cntas: Dra. Graciela Alvarez  
Revisor cntas sup: Ing. Julio Gaitán

### Delegados Regionales

Bahía Blanca Alberto Lucaioli  
Bariloche, Jorge Pelegrina  
Buenos Aires CNEA Paula Alonso  
Buenos Aires UBA Hernán Sbovoda  
Buenos Aires CITEFA, Víctor Fierro  
Córdoba Reinaldo Manzini  
Entre Ríos Sonia Brühl  
Buenos Aires INTI E. de Las Heras  
La Pampa Rogelio Hecker  
La Plata Daniel Culcasi  
Mar del Plata Silvia Simison  
Misiones Mario Rosenberger  
Neuquén Juan Pérez Ipiña  
Río Cuarto Osvaldo Oviedo  
Rosario Alberto Armas  
San Nicolás Mabel Ramini  
Santa Fe José Bisang  
Tandil Alejandro Ges  
Tucumán Nicolás Nieva

### Comité Científico

Dr. Esteban Aglietti  
Dr. Manfred Ahlers  
Dr. Numa Capiatti  
Dr. Eduardo Dvorkin  
Dr. José R. Galvele  
Dr. Roberto J. Williams

### Revista SAM

### PUBLICACION DE LA ASOCIACION ARGENTINA DE MATERIALES

#### Editor

**Dr. Ricardo Romero**

#### Co-Editor

**Dr. Carlos Schvezov**

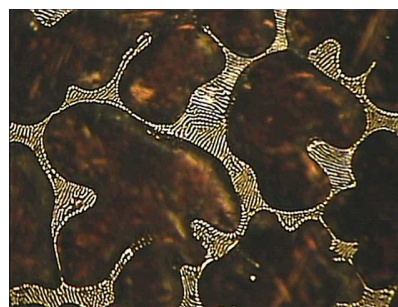
#### Secretaria Editorial

**Dra. María Luján Castro**

#### Asistente Editorial:

**Dra. Carina Morando  
Dra. Alicia Ares**

**Volumen 7 N°2 - Noviembre 2010**



*Foto de tapa:*

Crecimiento celular-dendrítico de la aleación Zn-2%Al en peso. Corte transversal, se observa la fase primaria HCP(Zn) separada por el espacio interdendrítico formado por las fases HCP(Zn)+FCC (Al). Aumento 150x.

Autor: Dr. Osvaldo Fornaro  
IFIMAT/UNCPBA/CONICET

**Revista cuatrimestral  
de divulgación científica.**

**Propiedad intelectual:  
Asociación Argentina de Materiales**



## INDICE DE CONTENIDOS

---

### NOTA EDITORIAL

<i>Premio Nobel de Física para investigaciones en Ciencia de Materiales</i>	3
---	---

---

### *Formación de vacancias en metales y aleaciones, desde el enfoque atomístico*

Dra. Ana María Monti	7
----------------------	---

---

### **Pérdidas magnéticas en aceros eléctricos de ultrabajo carbono**

Betania Biagini	30
-----------------	----

---

### *Compuestos basados en policaprolactona y fibras naturales: efecto del tamaño y contenido de refuerzo*

Leandro N. Ludueña	37
--------------------	----

---



## NOTA EDITORIAL

### ***Premio Nobel de Física para investigaciones en Ciencia de Materiales***

*El Premio Nobel de Física 2010 ha sido otorgado a Andre Geim (36 años) y Konstantin Novoselov (51 años), dos científicos rusos que actualmente trabajan en la Universidad de Manchester. Reino Unido. No deja de ser interesante destacar que la edad promedio de los Premio Nobel de Física es de 52 años, muy por debajo de los Premio Nobel de Economía que es de 67, de acuerdo a los resultados a la vista los científicos de Física hacen mucho más bien a la humanidad y, además, a una edad más temprana. La **Real Academia de las Ciencias de Suecia** premia de esta manera el descubrimiento en el 2004 del grafeno, notable material de tan sólo un átomo de espesor. El grafeno es una estructura laminar plana, de un átomo de grosor, compuesta por átomos de carbono densamente empaquetados en una red cristalina en forma de panal de abeja. Se caracteriza por poseer altas conductividades térmica y eléctrica y por combinar gran elasticidad y ligereza con una extrema dureza, que lo ubica como el material más resistente conocido. Por otra parte, el Premio Nobel de Química 2010 se ha concedido a Richard F. Heck (79 años), Ei-ichi Negishi (75 años) y Akira Suzuki (80 años) por el desarrollo de un nuevo y eficaz procedimiento para la creación de enlaces carbono-carbono. Esta metodología, denominada reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio, ha permitido crear uniones (enlaces) entre átomos de carbono de diferentes moléculas, prácticamente inaccesibles hasta entonces. Indudablemente el carbono ha sido el elemento destacado del 2010.*



*En nuestro ámbito han sido otorgadas las distinciones del Concurso Para El Premio “Instituto Sabato” en el Campo de la Ciencia y Tecnología de Materiales. Organizado por el Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sabato y la Asociación Argentina de Materiales –SAM. Los galardonados fueron:*

### **TESIS PREMIADAS**

*Mejor trabajo de “Tesis de Doctorado”,*

<b>Fuertes, María Cecilia</b>	<b>Materiales funcionales multiescala basados en películas de óxidos mesoporosos</b>	<b>Instituto Sabato</b>
<b>Otal, Eugenio Hernán</b>	<b>Diseño de materiales funcionales. Caracterización de estructuras jerárquicas ZnO puro y dopado con tierras raras</b>	<b>FCEN- UBA</b>

*Primera Mención compartida a las Tesis realizadas por:*

<b>Cristóbal, Adrián Alberto</b>	<b>Síntesis mecanoquímica. Caracterización y propiedades de materiales magnéticos basados en óxidos mixtos de hierro</b>	<b>UNMdP</b>
<b>Lanzini, Fernando Gabriel</b>	<b>Transformaciones de orden y estabilidad de fases en aleaciones de base cobre</b>	<b>Universidad Nacional del Centro de la Prov. de Buenos Aires</b>



*Segunda Mención a la Tesis realizada por:*

<b>Gaviría, Juan Pablo</b>	<b>Modelos cinéticos de reacciones heterogéneas</b>	<b>Instituto Balseiro</b>
--------------------------------	---	-------------------------------

*Mejor trabajo de “Tesis de Maestría”,*

<b>Acosta, Jorge Javier</b>	<b>Caracterización eléctrica y electroquímica de celdas de litio- ion</b>	<b>Instituto Sabato</b>
-------------------------------------	---	-----------------------------

*Primera Mención a la Tesis de:*

<b>Vera, María Laura</b>	<b>Preparación de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> soportados para su uso en potabilización de aguas</b>	<b>Instituto Sabato</b>
----------------------------------	--	-----------------------------

*Segunda Mención compartida a las Tesis realizadas por:*

<b>Zadorozne, Natalia Silvina</b>	<b>Resistencia a la corrosión de aleaciones Ni-Cr-Mo en diferentes condiciones metalúrgicas</b>	<b>Instituto Sabato</b>
---	---	-----------------------------

<b>Schulz Rodríguez, Fátima Margarita</b>	<b>Evaluación de Barreras Ingenieriles para la Construcción del Repositorio de Residuos Radiactivos de Media Actividad</b>	<b>Instituto Sabato</b>
---	--	-----------------------------

*Mejor “Trabajo Final” o su equivalente para completar la Carrera de Ingeniería*

<b>Rueda, Federico De Santis, Hernán</b>	<b>Evaluación integral del comportamiento mecánico del HIPS con propagación estable de fisura, modificado con AN</b>	<b>UNMdP</b>
--	--	--------------



*Primera Mención al Trabajo de:*

<b>Mottillo, Leonardo Iván</b>	<b>Evolución de la microestructura y propiedades de la aleación AA6061 con distintas condiciones de homogeneizado</b>	<b>Instituto Sabato</b>
--	---	-------------------------

*Segunda Mención al Trabajo de:*

<b>Escalada, Lisandro</b>	<b>Diseño, selección, construcción y armado de sistemas de extrusión, ensayos preliminares, modificaciones y obtención de termoplásticos expandidos</b>	<b>UNMdP</b>
-------------------------------	---	--------------

*Nuestras felicitaciones a los premiados y nuestro agradecimiento a los integrantes del Jurado por la importante y delicada labor que han tenido a su cargo.*

*Carlos Schvezov  
Co-editor*

*Ricardo Romero  
Editor*



## FORMACION DE VACANCIAS EN METALES Y ALEACIONES, DESDE EL ENFOQUE ATOMÍSTICO.

Ana María Monti

Comisión Nacional de Energía Atómica e Instituto Sabato (Univ. Nacional de San Martín /CNEA),  
Centro Atómico Constituyentes, Avda General Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Pcia. de Buenos  
Aires, Argentina  
[monti@cnea.gov.ar](mailto:monti@cnea.gov.ar)

### RESUMEN

*La vacancia, sin duda el más simple de los defectos microestructurales, es responsable de procesos que modifican las propiedades de los materiales. Su formación requiere una cantidad de energía que, en algunos sistemas, aún no ha podido medirse experimentalmente. La determinación de dicho valor, recurriendo a métodos de cálculos atomísticos, es el objeto del presente trabajo en el cual se recorren algunos ejemplos escogidos en materiales de interés nuclear. De este modo, se analiza la formación de vacancias tanto en metales puros de estructura hexagonal compacta y estructura ortorrómbica, como en aleaciones ordenadas y en aleaciones diluidas. Finalmente se analiza el efecto de anarmonicidades en las entalpías y entropías de formación del defecto, mostrando ejemplos de una interesante y posible dependencia de dichas cantidades con la temperatura.*

*Palabras claves: vacancias, potenciales interatómicos, simulaciones atomísticas*

### ABSTRACT

*The vacancy, undoubtedly the simplest of the microstructural defects, is responsible for processes that modify the material properties. Its formation needs a quantity of energy still not possible to measure in some systems. The determination of this quantity, resorting to methods of atomistic calculations, is the object of the present work in which there are covered some examples in materials of nuclear interest. In this way, the vacancy formation is analyzed in pure metals of hexagonal close packed structure and orthorhombic structure as well as in ordered alloys and dilute alloys. Finally, the effect of anharmonicities on the defect formation enthalpies and entropies is analyzed, showing examples of an interesting and possible dependence of these quantities with the temperature.*

*Keywords: vacancies, interatomic potentials, atomistic simulations*



## 1. INTRODUCCIÓN: VACANCIAS Y SIMULACIONES ATOMÍSTICAS

Las propiedades de un sólido idealmente perfecto pueden describirse en términos del comportamiento de unos pocos átomos independientes, aún cuando un material típico esté compuesto por un número muy grande de átomos (del orden de  $10^{24}$  o más). En sólidos reales, el orden perfecto se pierde debido al desorden térmico o a los defectos microestructurales (puntuales, dislocaciones, bordes de grano, interfases, superficies, etc) cuya presencia contribuye a determinar las propiedades físicas del sistema.

Los defectos puntuales en redes cristalinas son defectos que se extienden a dimensiones atómicas creando una distorsión local cuya simetría puede ser igual o menor que la simetría de la red. En un metal, estos defectos elementales son las vacancias, los átomos autointersticiales y las impurezas o átomos de soluto. En metales puros, tanto vacancias como autointersticiales pueden ser producidos por calentamiento bajo condiciones de equilibrio termodinámico. A una dada temperatura  $T$ , las correspondientes concentraciones de equilibrio dependen de la energía libre de formación del defecto  $G^f$  como sigue

$$c = g \exp(-G^f / kT) \quad (1)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $g$  es un factor geométrico vinculado al número de orientaciones cristalográficas equivalentes del defecto, y la energía libre  $G^f = H^f - TS^f$  está compuesta por las correspondientes entalpía ( $H^f$ ) y entropía ( $S^f$ ) de formación del defecto. Bajo presiones normales, la entalpía apenas difiere de la energía de formación ( $E^f$ ) por lo que se utilizan indistintamente, y la entropía es debida, mayoritariamente, al cambio producido por el defecto en el espectro fonónico del cristal.

En estados de no equilibrio dichos defectos pueden ser creados por templado, por deformación plástica, o por irradiación (con neutrones, iones o electrones) dando lugar a configuraciones metaestables de la red que desaparecen por recocido a temperaturas adecuadas. La estabilidad de estos defectos a una dada temperatura depende de su movilidad (que a su vez es función de la energía libre de migración del defecto) y de la presencia de sumideros, tales como superficies, dislocaciones, bordes de grano, etc [1-3].

Algunos métodos experimentales permiten determinar concentraciones de defectos puntuales sin necesidad de posteriores calibraciones. Ellos son la microscopía de campo iónico, la dispersión difusa de rayos X entre picos de Bragg, y la dilatometría diferencial, que sólo se aplica a temperaturas cercanas al punto de fusión por razones de resolución experimental. A los anteriores se suman otros métodos, tales como mediciones de resistividad eléctrica, análisis térmico diferencial y espectroscopia de aniquilación de positrones, ampliamente utilizados para determinar, por ejemplo, la variación de la concentración de vacancias con la temperatura. Sin embargo, estos métodos por sí mismos no pueden proporcionar valores absolutos de dicha concentración sin calibraciones que usualmente involucran el cambio de las propiedades medidas por concentración unitaria de defectos [4].

Como se ha anticipado, la presencia de defectos puntuales da lugar a cambios en propiedades macroscópicas del material tales como constantes elásticas, densidad, resistividad eléctrica, dureza y otras, que son relevantes a muchos campos de la ciencia y la tecnología de los materiales y motivan la necesidad del estudio de sus características. Por ello, complementando a los métodos arriba mencionados y/o avanzando en predicciones cuando las dificultades experimentales impiden las observaciones o mediciones deseadas, desde la teoría de defectos se pueden



hacer diversos y valiosos aportes mediante descripciones a diferentes escalas de espacio y tiempo.

La descripción del efecto producido por el defecto en la red cristalina depende de la distancia al mismo. Típicamente, la mayoría de los átomos alejados del defecto se comportan respondiendo a sus propios campos de tensiones y deformaciones dados por la teoría elástica macroscópica aplicada a medios continuos. Pero una minoría de átomos, localizados en las inmediaciones del defecto, no sigue dicho comportamiento y necesita descripciones individuales realizadas a escala atómica. Ninguno de los dos aspectos, macroscópico o atómico, puede por sí solo describir satisfactoriamente al defecto y su efecto en el comportamiento del material, y por ello ambos deben ser considerados.

En las últimas décadas, las llamadas *simulaciones atómicas* han captado el interés de muchos investigadores debido a la potencialidad de las mismas para el estudio de propiedades de los materiales y, específicamente, para proveer una descripción minuciosa de la estructura de los defectos y las energías asociadas. Dichas simulaciones son estudios computacionales basados en tratamientos explícitos de los grados de libertad atómicos dentro de la mecánica clásica, ya sea determinísticamente, esto es en acuerdo con las leyes de la estática y la dinámica clásica (las así llamadas *Estática y Dinámica Molecular*) [5] o estocásticamente, esto es por distribuciones apropiadas de muestras a partir de un ensemble elegido (el así llamado método de *Monte Carlo*) [6].

En todos los casos, la expresión de la energía del sistema como función de las posiciones atómicas es esencial y puede basarse, idealmente, en una descripción mecánico-cuántica [7] donde los electrones de valencia proveen las interacciones entre los átomos y mantienen al sólido cohesionado. En este sentido, el desarrollo de la Teoría del Funcional de la Densidad [8,9] y de la teoría de pseudopotenciales

[10] ha producido una metodología muy exacta y eficiente y con versatilidad química para describir un amplio rango de propiedades de materiales. Sin embargo y aún para sistemas mayores a unas pocas decenas de átomos, su aplicación exige importantes recursos computacionales e imposibilita el tratamiento de sistemas compuestos por miles a millones de átomos (requeridos en ciertos casos), los que a su vez son varios órdenes de magnitud más pequeños que los materiales típicos.

Las *simulaciones atómicas* demandan entonces la implementación de aproximaciones a fin de reducir significativamente los requerimientos computacionales. Éstas consisten en modelos mecánico-cuántico simplificados para los electrones o modelos puramente clásicos, en los cuales los grados electrónicos de libertad son eliminados completamente y las interacciones entre átomos son representadas por un *potencial efectivo*. La forma funcional de estos potenciales es sugerida por cálculos de *primeros principios* los cuales también proveen, junto a resultados experimentales, la base de datos empleada en la determinación de los valores de los parámetros que intervienen en los potenciales. Las aproximaciones mencionadas son utilizadas para sistemas metálicos simples y el énfasis de la aproximación clásica está puesto en lograr que el potencial provea una descripción realista del entorno de un átomo embebido en el medio provisto por los electrones de valencia del sólido.

Sumada a las anteriores puede emplearse una aproximación más genérica, en la cual la interacción entre átomos es modelada como un potencial simple derivado por argumentos heurísticos, sin ajuste a un sistema particular. Estos son los potenciales de van der Waals, Morse, Lennard-Jones [11] que, en función de la distancia interatómica, presentan un mínimo bien definido. Pese a su simpleza, estos potenciales pueden proveer información sobre el comportamiento



genérico del sólido incluyendo el de defectos en sistemas bastante complejos pero, dado su origen, el acuerdo entre resultados de simulaciones y experimentos sólo puede ser de carácter cualitativo. Si bien estos potenciales pueden ser físicamente justificados para elementos inertes y, posiblemente algunos sólidos iónicos, ellos no captan la naturaleza de la unión atómica ni siquiera en metales simples, menos aún en metales de transición o en sólidos covalentes.

En general, una vez que un potencial ha sido construido subyace la suposición de su capacidad de proveer energías y fuerzas precisas en las configuraciones utilizadas en el ajuste y de predecir resultados razonables para otras. Esta propiedad de los potenciales, comúnmente referida como *transferibilidad*, es probablemente la medida más adecuada de su calidad [12].

Sin entrar en detalles relativos a los métodos utilizados en las *simulaciones atómicas* se debe tener presente que los mismos requieren múltiples evaluaciones de la energía y, en algunos casos, de las fuerzas newtonianas que actúan sobre los átomos individuales, para lo cual es conveniente implementar procedimientos numéricos ágiles cuando es muy elevado el número de grados de libertad del sistema simulado.

## 2. POTENCIALES DE ÁTOMO EMBEBIDO

Daw y Baskes [13] y Finnis y Sinclair [14] propusieron una forma de potencial más avanzado que los simples potenciales de pares, los que se conocen como EAM (por su denominación en inglés *embedded atom method*). En contraste a los potenciales de pares, los EAM incorporan (aproximadamente) interacciones de muchos cuerpos entre átomos, las cuales son responsables de una significativa parte de la unión en metales. La introducción del término de muchos cuerpos ha hecho posible una semi-cualitativa y en buenos

casos aún semi-cuantitativa descripción de los sistemas metálicos.

En el modelo EAM, la energía  $E_i$  asignada a cada sitio atómico  $i$ , cuya suma sobre todos los átomos del sistema verifica  $E_{tot} = \sum_i E_i$ , está dada por

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V_{ij}(r_{ij}) + F_i(\rho_i) \quad (2)$$

donde  $V_{ij}(r_{ij})$  es el potencial de pares entre átomos  $i$  y  $j$  ubicados en posiciones  $r_i$  y  $r_j$  respectivamente, y por lo tanto con posición relativa  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ , y la suma abarca a todas las interacciones de pares atómicos. La función  $F_i$ , llamada energía de embebido, representa la energía necesaria para ubicar un átomo en un dado sitio. Dicha función depende de la densidad electrónica  $\rho_i$  en el sitio  $i$  inducida por todos los otros átomos del sistema y representa, por lo tanto, los efectos de muchos cuerpos. La densidad electrónica está dada por la siguiente superposición de funciones de pares

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi_j(r_{ij}) \quad (3)$$

donde  $\phi_j(r_{ij})$  es la función densidad electrónica asignada al átomo  $j$  y constituye la contribución de la nube electrónica "rígida" de dicho átomo a la densidad del sitio  $i$ .

Una descripción EAM completa de un sistema de  $n$  componentes requiere  $n(n+1)/2$  funciones de interacciones de pares  $V(r)$ ,  $n$  funciones de densidad electrónica  $\rho(r)$  y  $n$  funciones de embebido  $F(\rho)$ . Un metal elemental se describe entonces por las tres funciones mencionadas, mientras que un sistema



binario requiere siete funciones: tres potenciales interatómicos de pares (uno para cada material y uno para la interacción interespecie), dos densidades electrónicas y dos funciones de embebido. En las dos últimas décadas se han construido potenciales EAM para varios metales y sistemas binarios, pero para sistemas ternarios los potenciales son escasos y aún debe evaluarse su confiabilidad [12].

La partición de  $E_{tot}$  en interacciones de pares y energía de embebido mostrada en la ec. (2) no es única, ya que resulta invariante bajo las transformaciones

$$\begin{aligned} F_i(\rho) &\rightarrow F_i(\rho) + g_i \rho \\ V_{ij}(r) &\rightarrow V_{ij}(r) - g_i \phi_i(r) - g_j \phi_j(r) \end{aligned} \quad (4)$$

y además, todas las funciones  $\phi_i(r)$  y el argumento de las funciones de embebido pueden ser transformadas simultáneamente

$$\begin{aligned} \phi_i(r) &\rightarrow p_i \phi_i(r) \\ F_i(\rho) &\rightarrow F_i(\rho / p_i) \end{aligned} \quad (5)$$

siendo  $g$  y  $p$  factores arbitrarios.

Cabe notar que las transformaciones en (5) permiten establecer una referencia común entre las densidades cuando el sistema tiene más de un componente, y que tomando  $g_i = -F'_i(\rho)$  en (4), con la derivada evaluada en el parámetro de red de equilibrio de una estructura cristalina de referencia, se permite llevar al potencial  $V(r)$  a la forma de *potencial de pares efectivo* en equilibrio.

Finalmente, la segunda derivada de la función de embebido debe ser positiva [15] para la densidad de equilibrio, con lo cual  $F''_i(\rho)$  resulta una curva cóncava en torno al volumen de equilibrio del cristal. En metales puros en equilibrio  $F''_i(\rho)$  es proporcional a la presión de Cauchy [16] que, por ejemplo en simetrías cúbicas, está

dada por la siguiente relación de constantes elásticas  $(C_{12} - C_{44})/2$  y es normalmente positiva. Teniendo en cuenta que los potenciales de pares en equilibrio predicen  $C_{12} = C_{44}$ , relación raramente satisfecha por los materiales reales, vemos a través de este ejemplo que los EAM pueden proporcionar una mejor descripción de las propiedades del material representado. En este punto cabe recordar que, bajo una deformación homogénea aplicada a una estructura cristalina, los coeficientes de segundo orden en el desarrollo de la energía en términos de los desplazamientos pueden identificarse, mediante la teoría de elasticidad, con las constantes elásticas [16].

### 2.1.1 POTENCIALES EAM EN MATERIALES DE ESTRUCTURA HEXAGONAL COMPACTA

La literatura muestra desarrollos de algunos potenciales de tipo EAM para materiales de estructura hcp [17-21], las que están caracterizadas estructuralmente por dos parámetros de red y elásticamente por cinco constantes elásticas. En particular, el grupo IVB está compuesto por los metales Ti, Zr, y Hf, que tienen esta estructura a bajas temperaturas (fase  $\alpha$ ) y exhiben una transformación de fases a la estructura cúbica centrada en el cuerpo o bcc (fase  $\beta$ ) a las siguientes temperaturas: 1156K (Ti), 1138K (Zr) y 2016K (Hf). Entre estos materiales, el Zr y el Hf se utilizan en la industria nuclear para la fabricación de vainas de elementos combustibles y la confección de barras de control de reactores de potencia, respectivamente. Dado que la irradiación a la que están sometidos dichos componentes genera defectos puntuales en concentraciones fuera del equilibrio, resulta de interés medir y/o calcular las energías y entropías asociadas a los mismos a fin de lograr un acabado conocimiento de sus propiedades estáticas y dinámicas y con ellas, de



procesos colectivos que involucran a distintos tipos de defectos microestructurales [22].

El valor de la energía  $E^f$ , necesaria para la formación de una vacancia en cada uno de los materiales mencionados, no está claramente establecido desde el punto de vista experimental debido a limitaciones de las técnicas empleadas para su determinación. Dado que dicha cantidad se utiliza en el ajuste de potenciales, Monti y Pasianot [23] emplearon valores calculados en [24] (a partir de la teoría del funcional densidad en la aproximación de densidad local y usando el método *full potencial linear muffin-tin orbital*) para desarrollar potenciales EAM para los tres materiales del grupo IVB. Estos valores corresponden a la diferencia de energía de la red con ( $E_d$ ) y sin defecto ( $E_p$ ) calculada para una pequeña celda de simulación de  $N$  átomos en la que no se ha incluido la relajación de las posiciones atómicas debido a las fuerzas inducidas por el defecto [24]. Esto es, la energía no relajada de formación de la vacancia esta dada como sigue

$$E_{NR}^f = E_d - \frac{N-1}{N} E_p \quad (6)$$

donde la fracción permite comparar contribuciones para igual número de átomos en la celda.

Algunas características de los potenciales desarrollados en [23] se resumen a continuación. La función densidad electrónica asignada a cada átomo en ec. (3) es una función continua hasta su segunda derivada y empalmada suavemente a cero a una distancia de corte  $r_c$  (función de apantallamiento de Thomas-Fermi) expresada como sigue

$$\varphi(r) = \varphi_0 \begin{cases} e^{-\beta r} / r, & r < r_1 \\ (r - r_c)(h_1 r^2 + h_2 r + h_3), & r_1 < r < r_c \\ 0, & r_c \leq r \end{cases}$$

(7)

En (7), el factor  $p_i$  de (5) es la constante  $\varphi_0$  seleccionada de modo que la densidad para la red perfecta satisfaga  $\rho_0 = 1$  en el equilibrio, y  $r$  indica la distancia relativa  $r_{ij}$ . La función de embebido reúne las condiciones necesarias para convertir a  $V(r)$  en un *potencial de pares efectivo*. Éste se compone de una función polinomial cúbica continua hasta la segunda derivada

$$V(r) = \sum_k A_k (r_k - r)^3 H(r_k - r) \quad (8)$$

donde  $H(r)$  es la función de Heaviside,  $r_k$  son los nodos de empalme que deben elegirse adecuadamente, y  $A_k$  son los coeficientes a determinar en el proceso de ajuste. Estos coeficientes, junto a  $F(\rho_0)$  y  $F''(\rho_0)$ , se obtienen de resolver un sistema de ecuaciones [25] que involucra los parámetros de red (axial y basal para la estructura hcp), las cinco constantes elásticas independientes que caracterizan a dicha estructura, la energía de cohesión  $E_c$  del material y  $E_{NR}^f$ , valor aproximado de la energía de formación de la vacancia. A fin de extender el dominio de  $F(\rho)$  se utiliza la ecuación universal de estado de Rose y coautores [26], según la cual la energía de redes uniformemente comprimidas o dilatadas es

$$E(\chi) = -E_c (1 + \tilde{a}) e^{-\tilde{a}}$$

$$\tilde{a} = 3 \sqrt{\frac{\Omega B}{E_c}} (\chi - 1) \quad (9)$$



donde  $\Omega$  es el volumen atómico,  $B$  el módulo de volumen,  $\chi = a/a_0$  el factor de expansión homogénea, y  $a_0$  el parámetro de red de equilibrio que asegura nulidad de tensiones. Finalmente se calcula  $\rho$  mediante (3) y (7) para diferentes entornos de un dado sitio y simultáneamente se calcula  $F(\rho)$ . Para llevar a cabo esto último se evalúa  $E(\chi)$  en (9) para diferentes valores del argumento, y cada valor obtenido se asigna a la energía  $E_i$  en (2). A la cantidad así obtenida se le descuenta la contribución dada por  $V(r)$ , la cual es calculada según (8) para valores de  $r$  correspondientes a cada  $\chi$ .

A título de ejemplo se indican los valores de las cantidades utilizadas en el ajuste del potencial para Hf: parámetro de red basal  $a = 3.194 \text{ \AA}$ , relación de parámetros de red axial y basal  $c/a = 1.581$ ,  $E_c = 6.44 \text{ eV}$ ,  $E_{NR}^f = 2.37 \text{ eV}$  y constantes elásticas (en  $\text{eV/\AA}^3$ ):  $C_{11} = 1.1866$ ,  $C_{12} = 0.4650$ ,  $C_{13} = 0.4089$ ,  $C_{33} = 1.2759$ ,  $C_{44} = 0.3745$ . Todos estos valores han sido determinados experimentalmente excepto  $E_{NR}^f$ .

La energía de formación de la vacancia predicha por el potencial, incluyendo relajaciones de la red, puede obtenerse mediante *estática molecular*. Para ello, adaptando el procedimiento general al caso bajo estudio, en la memoria de la computadora se genera una red hcp con los parámetros del Hf y los átomos se vinculan a través del potencial desarrollado.

En caso en que se trabaje bajo condiciones de volumen constante el cristal está compuesto, típicamente, por varios miles de átomos y contiene dos regiones: una región externa en la que las posiciones atómicas son las de la red perfecta, y una región interna, en la que las posiciones atómicas son desplazadas a partir de las posiciones de red perfecta según métodos

numéricos [27] que permiten minimizar la energía del sistema.

En caso en que se trabaje bajo condición de presión constante el cristal contiene algunos cientos de átomos localizados en una única región en la cual son libres de ser desplazados y se imponen condiciones periódicas de contorno.

El tamaño del cristal está vinculado al alcance del potencial y a la necesidad de contener toda la anarmonicidad del defecto en la zona relajada [28]. Bajo cualquiera de las condiciones referidas, volumen o presión constante, se obtienen las energías relajadas para los estados de red perfecta y red con defecto predichas por los potenciales y se aplica la expresión (6).

Para calcular energías de migración de la vacancia se aplica la misma metodología, restringiendo la minimización a una hipersuperficie de dimensión 3N-1 que excluye a la coordenada de reacción [28]. Dado que la estructura hcp tiene coordinación 12 y que 6 de los primeros vecinos a un dado sitio de la red pertenecen al mismo plano basal que éste y los otros 6 vecinos pertenecen a los planos basales distantes en  $c/2$  del anterior, la vacancia realiza saltos a primeros vecinos basales y no basales, cuyas energías de migración correspondientes indicaremos como  $E_b^m$  y  $E_{nb}^m$ . Estas energías resultan de comparar la energía del sistema cuando el átomo que salta se localiza en el punto de ensilladura (correspondiente a un máximo en la dirección dada por la coordenada de reacción y mínimo en las 3N-1 direcciones restantes del espacio configuracional) con la energía de la vacancia en su configuración de equilibrio.

Los resultados así predichos por el potencial para Hf son los siguientes (en eV):  $E^f = 2.32$ ,  $E_b^m = 0.86$  y  $E_{nb}^m = 0.87$ . Según resultados experimentales, la energía de formación de la vacancia es  $2.45 \pm 0.2 \text{ eV}$  [29], resultado con el cual muestran acuerdos muy razonables tanto el valor obtenido por primeros principios [24] como el predicho por el potencial EAM

descripto. Por otro lado se observa una muy leve anisotropía en la energía de migración, lo cual es una característica (y posiblemente una limitación) de los potenciales tipo EAM [23].

Los resultados reportados permiten indicar el valor de la energía de activación para la difusión dado por la suma de las contribuciones energéticas asociadas a la formación y a la migración de la vacancia. Tomando el resultado predicho por el potencial para el salto no basal, la energía de activación para la difusión en la dirección axial de la estructura hcp es  $3.19\text{eV}$  y compara muy razonablemente con el resultado experimental  $3.35\text{eV}$  [30] obtenido de curvas de Arrhenius del coeficiente de autodifusión.

### 2.1.2 POTENCIAL EAM PARA URANIO ORTORRÓMBICO

El uranio metálico sufre transformaciones alotrópicas con el aumento de la temperatura. Hasta  $940\text{K}$  es estable la fase  $\alpha$  (Strukturbericht A20), cuya estructura ortorrómbica mostrada en la Fig. 1 contiene dos átomos por celda en las posiciones atómicas  $(\pm y, \mp y, \mp 1/4)$  expresadas en unidades de los vectores de red de la celda primitiva  $(a/2, -b/2, 0)$ ,  $(a/2, b/2, 0)$  y  $(0, 0, c)$ . En el rango  $940\text{K} < T < 1045\text{K}$  la estructura es tetragonal compleja, fase  $\beta$ , y a mayores temperaturas es cúbica centrada en el cuerpo, fase  $\gamma$ , hasta el punto de fusión ( $T=1405\text{K}$ ) [31]. Esta última fase resulta de interés tecnológico en relación a los combustibles de bajo enriquecimiento para reactores nucleares, ya que presenta mejores propiedades (ampollado, dilatación térmica, resistencia a la corrosión, etc.) que la fase  $\alpha$  [32].

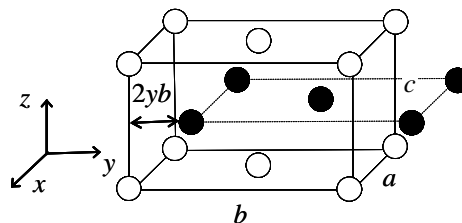


Figura 1: Estructura de la fase  $\alpha$ . Los círculos vacíos (llenos) indican posiciones en  $z=0$  y  $c$  ( $z=c/2$ ).

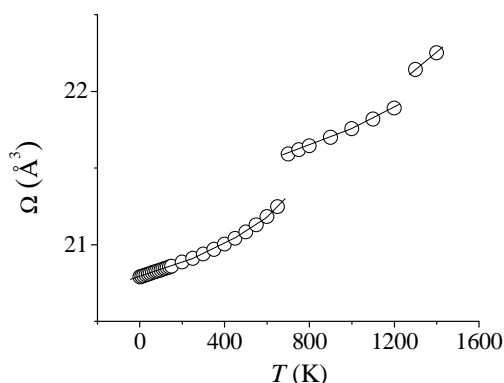
El menor número de simetrías de la estructura ortorrómbica, en comparación con las estructuras cúbicas o hcp, hace que la posibilidad de desarrollo de un potencial interatómico EAM que la represente requiera de un esquema algo más elaborado que el utilizado en dichos casos.

En este esquema se plantea un sistema de seis ecuaciones en las incógnitas  $A_k$  del potencial de pares en ec. (8). Dichas ecuaciones corresponden a la condición para que  $V(r)$  sea un *potencial de pares efectivo*, al equilibrio de fuerzas en la dirección  $y$ , al equilibrio de las tres tensiones normales, y a una condición no homogénea para el valor de la energía de formación de la vacancia. Cabe aclarar que, tal como se desprende de la Fig. 1, las fuerzas sobre los átomos en la direcciones  $x$  y  $z$  son nulas debido a que la red tiene planos de simetrías perpendiculares a dichas direcciones y, además, que la existencia de un centro de inversión en la red perfecta anula idénticamente las tensiones de corte [33-34].

La resolución del sistema de ecuaciones así obtenido conduce a una solución única y físicamente razonable para valores de los parámetros de red que aseguran igualdad en las distancias entre primeros y segundo vecinos así como entre terceros y cuartos vecinos. Dichos parámetros de red corresponden a un valor del volumen atómico que sólo difiere en el 1% del valor experimental y del predicho por cálculos de primeros principios. El potencial así obtenido [33-34] asegura la estabilidad de la fase  $\alpha$  frente a otras (fcc, bcc, hcp, hexagonal simple) y reproduce

correctamente su comportamiento elástico frente a cambios de volumen. Cabe aclarar que la descripción del comportamiento elástico de un cristal con simetría ortorrómbica bajo una distorsión arbitraria requiere de nueve constantes elásticas y que, al no estar el potencial ajustado a las mismas, predice valores muy diferentes de los medidos.

El comportamiento del potencial a diferentes temperaturas fue estudiado mediante *dinámica molecular*. La Fig. 2 muestra la variación del volumen atómico con la temperatura predicha por el potencial en el rango  $0 \leq T \leq 1400\text{K}$ , observándose discontinuidades alrededor de 650K y 1200 K. Éstas corresponden a cambios de fases identificadas mediante la función de correlación de pares mostrada en la Fig 3.

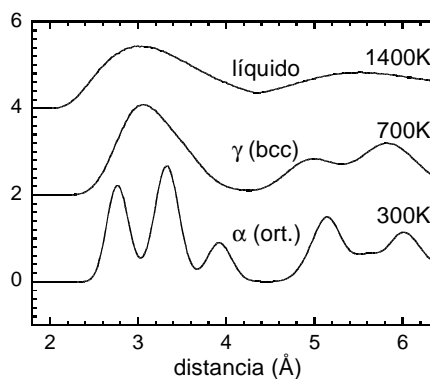


**Figura 2:** Volumen atómico  $\Omega$  en función de la temperatura  $T$  en uranio.

En dicha figura, las posiciones de los picos a 300K y 700K corresponden a distancias de capas atómicas propias de la estructura ortorrómbica y cúbica centrada en el cuerpo, esto es, fases  $\alpha$  y  $\gamma$  del uranio, respectivamente. En dicha figura, la senoide amortiguada obtenida para 1400K da cuenta del estado líquido.

El estudio de la expansión térmica lineal de la fase  $\alpha$  muestra que los parámetros de red  $a$  y  $c$  aumentan con el aumento de la temperatura mientras que el parámetro de red  $b$  disminuye, en acuerdo con la observación experimental [35].

Finalmente, el módulo de volumen  $B$  de la fase  $\alpha$  disminuye con el aumento de la temperatura y, en la transición de fase, es mayor que el módulo correspondiente a la fase  $\gamma$  como se observa de resultados experimentales [36].



**Figura 3:** Función de correlación de pares para tres temperaturas típicas correspondientes a los tres regímenes de la Fig. 2. Las curvas correspondientes a 700 y 1400K se han desplazado verticalmente dos unidades para mayor claridad.

El potencial cuyo comportamiento se acaba de describir predice una energía de formación de la vacancia en la fase  $\alpha$  de 1.36 eV y energías de migración en el rango 0.18-0.6 eV para cuatro saltos diferentes realizados por átomos vecinos a un dado sitio vacante. Las energías asociadas a estos saltos, obtenidas por *estática molecular*, permiten estudiar la autodifusión por mecanismo de vacancias en fase  $\alpha$  mediante la técnica de *Monte Carlo*, considerando tiempo de residencia [33]. La anisotropía de la estructura ortorrómbica da lugar a controversias en la literatura con respecto a la anisotropía de la autodifusión [37-38], cuya energía de activación  $Q$  es la suma de la energía de formación del defecto y una energía *efectiva* para la migración del mismo. El valor de  $Q$  obtenido de experimentos es 1.78 eV [39], y el valor predicho por el potencial EAM es 1.55 eV. Por lo tanto, teniendo en cuenta el valor relativamente alto de la energía requerida para la formación de la vacancia en la fase



ortorrómbica, se deduce un valor relativamente bajo de la energía *efectiva* de migración, en razonable acuerdo con las predicciones del presente potencial.

## 2.2 POTENCIALES PARA ALEACIONES

Para ejemplificar algunas consideraciones a tener en cuenta en el estudio atomístico de defectos microestructurales en aleaciones, nos referiremos a los sistemas Al-Mo y Zr-Nb para los cuales utilizaremos procedimientos de ajuste similares. Estos sistemas tienen en común el estar constituidos por componentes de diferentes estructuras cristalinas: Al (fcc), Mo y Nb (bcc) y Zr en su fase de bajas temperaturas (hcp). En el caso del Al-Mo el interés proviene de los combustibles nucleares de alta densidad, en tanto que el sistema Zr-Nb se utiliza en varios componentes estructurales de reactores nucleares.

En relación al primer caso, en el proceso de manufactura de combustibles nucleares de alta densidad se colamina U-Mo (bcc) con Al (fcc) formando placas. La difusión del Al en la aleación produce compuestos intermetálicos y fenómenos indeseables que determinan la disminución del rendimiento del combustible [40-42].

En cuanto a la aleación Zr-Nb, los componentes estructurales de reactores nucleares sufren cambios en sus dimensiones y propiedades mecánicas por efecto de la radiación neutrónica durante su vida en servicio. Como consecuencia de la radiación, se incrementa el contenido de defectos, particularmente vacancias y autointersticiales, cuya dinámica está íntimamente relacionada con las simetrías de la red y las fuerzas entre los átomos que componen el sistema.

En ambos casos, el primer paso para el estudio de propiedades de defectos microestructurales a nivel atomístico es el desarrollo de potenciales interatómicos adecuados para representar las interacciones en los sistemas involucrados.

Como se ha dicho anteriormente, para sistemas binarios se requieren los potenciales para los elementos puros (en total seis funciones para los esquemas EAM) y el potencial mezcla o interespecie entre elementos diferentes,  $V_{Al-Mo}$  o  $V_{Zr-Nb}$ .

Para generar estos últimos se necesitan conocer las entalpías de exceso de diferentes fases vinculadas al sistema bajo estudio. Para cada fase, dicha entalpía de exceso es expresada como

$$\Delta H_i^f = H_i^f - X_A H_A^f - X_B H_B^f \quad (10)$$

donde  $H_i^f$  es la entalpía de la fase  $i$  (que se calculará mediante el potencial mezcla y por lo tanto a posteriori de su generación), indicándose con  $X_{A,B}$  y  $H_{A,B}^f$  la fracción atómica y la entalpía de formación del elemento puro  $A$  o  $B$  respectivamente. Un valor negativo de  $\Delta H_i^f$  favorece la formación de la fase.

Las fases, cuyas estructuras y energética se emplean para la generación del potencial mezcla, pueden tener existencia real o no. Por ejemplo, en el sistema Al-Mo el correspondiente diagrama indica siete fases estables de bajas temperaturas [43]. Estas son: Al (cF4),  $Al_{12}Mo$  (cI26),  $Al_5Mo$  (hP12),  $Al_4Mo$  (mC30),  $Al_8Mo_3$  (mC22),  $AlMo_3$  (cP8) y Mo (cI2), donde entre paréntesis se indica el grupo espacial correspondiente.

Pero el sistema Zr-Nb, por el contrario, no presenta fases intermedias [44]. El correspondiente diagrama indica que en el estado sólido existe una fase bcc ( $\beta$ ) que se extiende desde 0% hasta 100% de Nb a temperaturas suficientemente altas. A temperaturas más bajas muestra un gap de miscibilidad  $\beta Zr + \beta Nb$  y una reacción monotectoide  $\beta Zr \leftrightarrow \alpha Zr + \beta Nb$  que resulta en la coexistencia de la fase (hcp)  $\alpha Zr$  con la (bcc)  $\beta Nb$  hasta temperaturas bajas, esto es, no hay fases intermedias. En este caso pueden

proponerse fases metaestables adecuadas, por ejemplo relacionadas con la estructura bcc, a fin de calcular sus entalpías o energías de formación mediante primeros principios (recordamos que haremos uso indistinto de estas cantidades ya que los cálculos involucrados en las simulaciones se realizan a temperatura y presión nula). Por ejemplo, en [45] se han calculado las energías de formación de seis fases relacionadas con la estructura bcc, las cuales se describen a continuación mediante prototipo, fracción atómica de Nb y designación Strukturbericht :  $\text{AlFe}_3$  (0.25 -  $\text{D0}_3$ ),  $\text{MoSi}_2$  (0.33 -  $\text{C11}_b$ ),  $\text{CICs}$  (0.50 -  $\text{B2}$ ),  $\text{NaTi}$  (0.50  $\text{B32}$ ),  $\text{MoSi}_2$  (0.67 -  $\text{C11}_b$ ) y  $\text{AlFe}_3$  (0.75 -  $\text{D0}_3$ ).

Entonces, para generar el potencial mezcla, en [45] se utilizó una función polinómica cúbica similar a la dada por ec. (8) pero con solamente tres tramos, donde los coeficientes  $A_k$  son determinados de modo que el potencial mezcla reproduzca las entalpías de las fases lo más fielmente posible. Esto se consigue minimizando la siguiente función cuadrática

$$Q(A_j) = \sum_{i=1}^6 (H_i^{0f} - H_i^f)^2 \quad (11)$$

donde  $H_i^{0f}$  es el valor de la entalpía de formación correspondiente a la fase  $i$ , obtenido ya sea teniendo en cuenta información suministrada por los diagramas de fases o por cálculos de primeros principios. En [45] se indican detalles del procedimiento de ajuste así como los coeficientes obtenidos para el sistema Zr-Nb y en [46] para el sistema Al-Mo.

En el caso de incluir la relajación de la estructura en el cálculo de las energías, situación conveniente a fin de describir configuraciones de equilibrio ya sea estable o inestable, aquéllas deben minimizarse teniendo como variables los parámetros de red y las posiciones de los átomos en la celda cristalina. De este modo se obtiene una configuración final en la que las fuerzas sobre todos y cada uno de los átomos son

nulas y las tensiones sobre la celda de simulación también son nulas.

La Fig. 4 muestra el potencial interespecie para el sistema Zr-Nb, junto a los potenciales para los elementos puros, en función de la distancia relativa del par de átomos [45].

Algunos recursos para evaluar la calidad del potencial mezcla consisten en analizar su capacidad para reproducir datos no ajustados. Por ejemplo, la solubilidad de los elementos entre sí en el límite de bajas concentraciones, o la estabilidad relativa de diversas estructuras cristalinas respecto de las fases utilizadas para el ajuste.

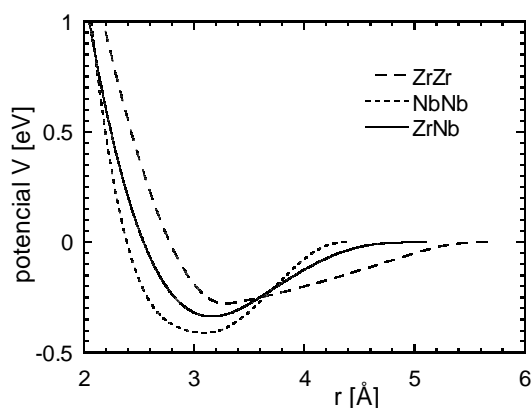
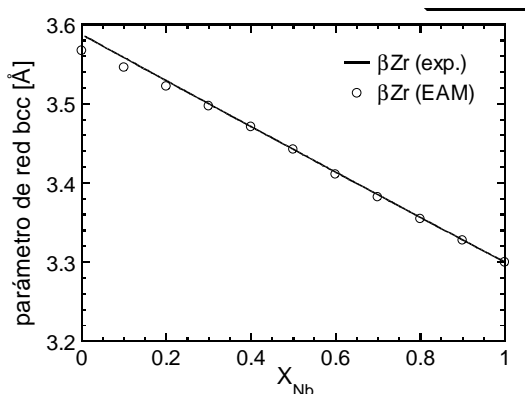


Figura 4: Potenciales efectivos  $V(r)$  para el sistema Zr-Nb.

En este último aspecto, el potencial para Al-Mo muestra un comportamiento razonable en el extremo de bajas concentraciones de Mo, mientras que en el rango restante predice la estabilidad de fases no indicadas por los resultados experimentales.

En cuanto al sistema Zr-Nb, el potencial reproduce razonablemente los valores de energías de formación de diferentes fases calculados mediante *primeros principios* así como el calor de solución de Nb en  $\alpha\text{Zr}$ : 0.71 eV (Tabla 1) frente a 0.61 eV obtenido mediante métodos de *primeros principios* [47]. Además, la Fig. 5 muestra la variación del parámetro de red de  $\beta\text{Zr}$  en función de la

fracción atómica  $X_{Nb}$  predicha por el potencial, junto a resultados experimentales [45].



**Figura 5:** Parámetro de red promedio (sobre 100 configuraciones aleatorias) de la fase  $\beta Zr$  en función de la composición  $X_{Nb}$ . La recta de trazo continuo corresponde al resultado experimental.

Las limitaciones mostradas por estos potenciales en no poder predecir la estabilidad de todas las fases de bajas temperaturas podría atribuirse a la relativa “rigidez” de los potenciales tipo EAM y al procedimiento de ajuste utilizado para el potencial mezcla. Si bien la inclusión de estructuras de fases estables a bajas temperaturas predichas por el diagrama de equilibrio, así como sus energías, constituye una mejora de los procedimientos tradicionales basados en los valores medios de potenciales correspondientes a los elementos puros, el procedimiento no es aún completamente satisfactorio para los sistemas aquí mostrados.

### 2.2.1. DEFECTOS PUNTUALES EN LA ALEACIÓN ORDENADA $AlMo_3$

En esta sección describiremos la metodología empleada en simulaciones atomísticas para el cálculo de la energía de formación de defectos puntuales en un compuesto intermetálico ordenado, luego de algunas consideraciones generales en relación a las características de los

defectos puntuales en dicho tipo de sistemas.

En general, a la composición estequiométrica y a temperatura  $T=0$  un compuesto intermetálico ordenado de tipo  $A_mB_n$  es perfecto, con los átomos de tipo A ubicados en la subred  $\alpha$  y los de tipo B en la subred  $\beta$ . El incremento de temperatura genera desorden térmico debido a la creación de vacancias en ambas subredes,  $V_\alpha$  y  $V_\beta$ , así como antisitios,  $A_\beta$  y  $B_\alpha$  (átomos ubicados en las subredes equivocadas), pero la composición global impone un balance entre los distintos tipos de defectos creados. Por otro lado, bajo condiciones reales un compuesto intermetálico ordenado puede presentar desviaciones de la estequiometría debida a defectos en exceso llamados *defectos constitucionales*. Por ejemplo, desviaciones hacia composiciones ricas en A son debidas a incrementos en el número de vacancias  $V_\beta$  o el de antisitios  $A_\beta$ . A muy bajas temperaturas las concentraciones de los defectos generados térmicamente son despreciables y solo cuentan las debidas a los *defectos constitucionales*, de los cuales predomina el que requiere menor energía para su creación.

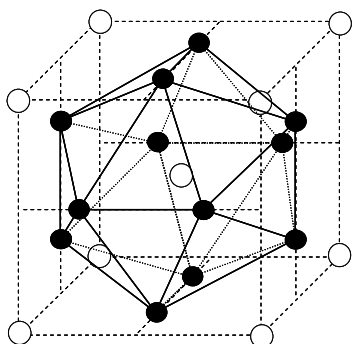
En lo que sigue, y a modo de ejemplo, nos referiremos a intermetálicos de estructura A15. Éstos han despertado interés en la literatura ya sea por el comportamiento superconductor de aleaciones con dicha estructura [48] y la influencia en el mismo de defectos puntuales generados por irradiación, o porque aleaciones binarias o ternarias de diferentes microestructuras basadas en la estructura A15 pueden ser candidatas a constituir materiales estructurales de alta temperatura [49]. En [50] se ha estudiado el comportamiento al creep de aleaciones basadas en la estructura A15, mostrándose que el mismo es dependiente de la difusión de los componentes en la aleación ordenada, proceso que ocurre por migración de defectos puntuales.

A fin de mantener el orden en la aleación, los mecanismos de migración de

la vacancia deben evitar el desbalance de otros defectos puntuales, tales como antisitios, por lo cual se proponen procesos algo complejos. Ejemplos de éstos son: el *mecanismo cíclico*, en el cual la vacancia recorre un anillo de posiciones atómicas, y el *punto antiestructural*, que tiene lugar en sistemas fuera de la estequiometría y/o a altas temperaturas [51].

El intermetálico ordenado  $\text{AlMo}_3$  es A15 y su red consiste en una estructura cúbica muy compacta de tipo  $\text{AB}_3$  con altos números de coordinación. Cada átomo A está coordinado icosaédricamente con 12 átomos B y cada átomo B tiene 10 vecinos B y 4 vecinos A. Tal como se muestra en la Fig. 6 los átomos B forman cadenas unidimensionales sobre las caras del cubo en las direcciones  $\langle 001 \rangle$ .

Para estudiar defectos puntuales en  $\text{AlMo}_3$  se utilizó una ligera variante del potencial previamente mencionado para el sistema Al-Mo [52]. Ésta reproduce un valor de energía o entalpía de exceso de -0.29 eV/at y un parámetro de red de 4.97 Å, en buen acuerdo con valores indicados en [43]: -0.26 eV/at y 4.95 Å, y con predicciones de primeros principios: -0.31 eV/at y 4.97 Å [52]. También predice la estabilidad de la fase A15 frente a otras estructuras de tipo  $\text{AB}_3$ , tales como  $\text{AlFe}_3$  ( $\text{D}_{03}$ ),  $\text{Al}_3\text{Ti}$  ( $\text{D}_{022}$ ),  $\text{Al}_3\text{Zr}$  ( $\text{D}_{023}$ ) etc.



**Figura 6:** Estructura del intermetálico  $\text{AlMo}_3$ . Los círculos vacíos (llenos) indican átomos de Al (Mo).

En las *simulaciones atómicas*, el cálculo del valor de la energía de formación de defectos puntuales en aleaciones ordenadas requiere un tratamiento bastante más complejo que en materiales puros, donde basta comparar la energía de la red con y sin defecto cuando ambas contienen el mismo número de átomos. Para ello, y siguiendo la notación indicada al comienzo de esta sección, en el sistema  $\text{AlMo}_3$  designaremos con  $\alpha$  y  $\beta$  a las subredes del Mo y Al respectivamente, por lo tanto los antisitios se denotarán como  $\text{Al}_\alpha$  y  $\text{Mo}_\beta$ .

Las concentraciones de defectos puntuales en equilibrio termodinámico resultan de minimizar el gran potencial del sistema binario [53]

$$\Omega = E - TS - \mu_{\text{Mo}} x_{\text{Mo}} - \mu_{\text{Al}} x_{\text{Al}} \quad (12)$$

para valores dados de temperatura  $T$ , volumen  $V$  y potenciales químicos de cada especie  $\mu_i$ , donde  $x_i$  es la correspondiente fracción atómica.

Para composiciones cercanas a la estequiométrica puede suponerse que las concentraciones de defectos puntuales son bajas y por lo tanto no habrá interacción entre ellos. En estas condiciones, y según [54], la energía por sitio de red puede escribirse a primer orden para el sistema bajo estudio como sigue

$$E = \varepsilon_0 + c_V^\alpha \varepsilon_V^\alpha + c_V^\beta \varepsilon_V^\beta + c_{\text{Al}}^\alpha \varepsilon_{\text{Al}}^\alpha + c_{\text{Mo}}^\beta \varepsilon_{\text{Mo}}^\beta \quad (13)$$

donde,  $\varepsilon_0$  es la energía de la red perfecta (o energía de cohesión  $E_c$ ),  $c_d^\delta$  es la concentración de defectos de tipo  $d$  en la subred  $\delta$  (definida como número de defectos por sitio de red) y  $\varepsilon_d^\delta$  es la diferencia de energía del cristal con y sin defecto (sin imponer igualdad en el número



y especie de átomos entre los dos estados).

En (12), la entropía configuracional por átomo del sistema está dada por

$$S = \frac{k}{N} \ln \left[ \frac{N^\alpha!}{N_{Mo}^\alpha! N_{Al}^\alpha! N_V^\alpha!} \frac{N^\beta!}{N_{Al}^\beta! N_{Mo}^\beta! N_V^\beta!} \right] \quad (14)$$

donde  $N^\delta$  y  $N_d^\delta$  es el número de sitios y el número de defectos en la subred  $\delta$ , respectivamente.

Las derivadas de  $\Omega$  con respecto a cada una de las cuatro concentraciones  $c_d^\delta$ , junto a las siguientes relaciones:

$$x_{Mo} = (N_{Mo}^\alpha + N_{Mo}^\beta) / (N_{Mo}^\alpha + N_{Mo}^\beta + N_{Al}^\alpha + N_{Al}^\beta) \quad (15)$$

$$\mu_{Al} x_{Al} + \mu_{Mo} x_{Mo} = E - TS \quad (16)$$

conforman un sistema de seis ecuaciones no lineales en las seis incógnitas:  $c_d^\delta$  y  $\mu_i$  (debe notarse que existe una relación similar a (15) para  $x_{Al}$ , y que (16) es válida para presión nula). La solución numérica de este sistema, mostrado en [52], permite concluir que  $c_{Mo}^\beta = c_{Al}^\alpha$  para la composición estequiométrica, en cuyo caso es posible definir las siguientes *energías de formación efectivas* de defectos:

$$\begin{aligned} E^f(V_\alpha) &= \varepsilon_V^\alpha + \mu_{Mo} \\ E^f(V_\beta) &= \varepsilon_V^\beta + \mu_{Al} \\ E^f(Al_\alpha) &= \varepsilon_{Al}^\alpha + \mu_{Mo} - \mu_{Al} \\ E^f(Mo_\beta) &= \varepsilon_{Mo}^\beta + \mu_{Al} - \mu_{Mo} \end{aligned} \quad (17)$$

donde los potenciales químicos resultan:

$$\mu_{Mo} = \varepsilon_0 + x_{Al} [\varepsilon_{Mo}^\beta - \varepsilon_{Al}^\alpha] / 2 \quad (18)$$

$$\mu_{Al} = \varepsilon_0 + x_{Mo} [\varepsilon_{Al}^\alpha - \varepsilon_{Mo}^\beta] / 2$$

Debe notarse que las ecs. (6) y (17) son conceptualmente equivalentes. Las energías involucradas en las ecs. (17) y (18) son evaluadas mediante la técnica de *relajación estática* y los potenciales interatómicos desarrollados para  $AlMo_3$ , a través de la minimización de la energía del cristal con respecto a las posiciones atómicas (detalles de las condiciones del cálculo se describen en [52]). El procedimiento seguido permite predecir los siguientes valores de *energía de formación efectiva* (expresadas en eV) para cada uno de los cuatro posibles tipos de defectos puntuales en  $AlMo_3$  y  $x_{Mo} = 0.75$ :

$$E^f(V_\alpha) = 2.01, E^f(V_\beta) = 2.98,$$

$$E^f(Al_\alpha) = E^f(Mo_\beta) = 1.05$$

Estos resultados, considerados en la expresión para la concentración de defectos en equilibrio termodinámico dada por la ec. (1), donde la energía libre se reduce a la energía configuracional por corresponder a la condición de temperatura y presión nulas, muestran que las concentraciones de antisitios son varios órdenes de magnitud superiores a las de vacancias, como ha sido obtenido para otros autores en otros compuestos ordenados [51 y 55].

## 2.2.2 DEFECTOS PUNTUALES EN ALEACIONES DE Zr CON BAJO CONTENIDO DE Nb

En este sistema no requeriremos identificar subredes diferentes como en el caso anterior y, por lo tanto, eliminaremos todos los supraíndices que las identifican en las expresiones de energías y concentraciones. Específicamente, el sistema bajo estudio, Zr-Nb con bajo



contenido de Nb, consiste de una red hcp constituida mayoritariamente por átomos de Zr, en el cual el desorden resulta de las vacancias y de los átomos de Nb presentes que se ubican sustitucionalmente en sitios de la red del Zr. Esto permite considerar que la concentración de equilibrio de defectos puntuales dependa tanto de la temperatura como de la composición y, asociado a ello, distinguir el caso en el cual no hay interacción entre vacancias de Zr e impurezas de Nb (a) del caso en el cual sí la hay (b).

Para obtener las concentraciones de equilibrio de defectos, correspondientes a las *energías efectivas de formación* de los mismos, en el caso (a) se utilizan las expresiones dadas por las ecs. (12) y (16) previo reemplazo de los potenciales químicos  $\mu_i$ , las concentraciones  $c_i$ , y las fracciones atómicas  $X_i$ , por las correspondientes a Zr y Nb.

La energía y la entropía configuracional por sitio de red se reducen a:

$$E = \varepsilon_0 + c_V \varepsilon_V + c_{Nb} \varepsilon_{Nb} \quad (19)$$

$$S = \frac{k}{N} \ln \left[ \frac{N!}{N_{Zr}! N_{Nb}! N_V!} \right] \quad (20)$$

respectivamente, y la fracción atómica de Nb es  $X_{Nb} = N_{Nb} / (N_{Zr} + N_{Nb})$  y difiere ligeramente de la concentración dada por:  $c_{Nb} = N_{Nb} / N$ .

Las expresiones de las concentraciones de equilibrio resultan entonces de minimizar el gran potencial  $\Omega$  construido en base a lo anterior para temperatura, volumen, y potenciales químicos fijos [47].

Para evaluar las *energías efectivas de formación* de los defectos ( $E^f$ ) se deben previamente calcular las energías  $\varepsilon_d$  correspondientes a la diferencia de energía del cristal con y sin defecto. En las dos

primeras filas de la Tabla 1 se consignan los resultados obtenidos para ambas cantidades en el caso de la vacancia de Zr y la impureza de Nb aisladas. Los valores de  $E^f$  indican que, para una composición genérica de Nb, el número de átomos de impurezas en la matriz de Zr será mucho mayor que el de vacancias de Zr. Además, se obtiene que [47]: i) la concentración de vacancias es prácticamente constante en el estrecho rango de composiciones analizado  $X_{Nb} \leq 0.03$ , y ii) la correspondiente energía de formación a altas temperaturas coincide con el valor en Zr puro, aumentando ligeramente (4%) a bajas temperaturas para cualquier composición en el rango estudiado. Por lo tanto, este último comportamiento se debe a un efecto netamente térmico.

En el caso (b), en el cual se incluye la interacción entre vacancia e impureza, la energía necesaria para crear una vacancia depende de su posición relativa a la impureza. En particular, la Tabla 1 muestra valores de energías  $\varepsilon_d$  para varios complejos vacancia-impureza en función de la distancia, de los que resulta una energía de ligadura máxima para una distancia de terceros vecinos.

Defecto	$\varepsilon_d$	$E^f$
V	8.26	2.01
Nb	7.15	0.71
V-Nb (1)	7.74	2.81
V-Nb (2)	7.72	2.79
V-Nb (3)	7.53	2.60
V-Nb (4)	7.62	2.69
V-Nb (5)	7.65	2.72

**Tabla 1:** Energías  $\varepsilon_d$  y *energías efectivas de formación de defectos*  $E^f$  (ambas definidas en el texto) expresadas en eV. La notación V-Nb (n) indica un complejo constituido por una vacancia en la red hcp del Zr y una impureza sustitucional de Nb ubicadas en posiciones relativas de n-ésimos vecinos.

Existiendo atracción entre vacancias e impurezas, se consideran complejos V-iNb en los que cada vacancia está rodeada por  $i$  átomos de Nb y  $Z-i$  átomos de Zr, donde  $Z$  es el número de átomos en un entorno cercano de la vacancia. En este caso, la expresiones (19) y (20) se modifican como sigue

$$E = \varepsilon_0 + c_{Nb} \varepsilon_{Nb} + \sum_{i=0}^Z c_i \varepsilon_d^i \quad (21)$$

$$S = \frac{k}{N} \ln(W_1 W_2 W_3) \quad (22)$$

donde  $c_i = N_i / N$  es la concentración de complejos y  $\varepsilon_d^i$  la diferencia de energía necesaria para su generación. Si bien ésta depende de la configuración específica de los  $i$  átomos de Nb en torno a la vacancia, en una primera aproximación puede tomarse un promedio de todas las configuraciones posibles con  $i$  átomos.

En la ec. (22)  $W_1$  es el número de configuraciones diferentes que resultan de distribuir un conjunto de defectos (complejos V-iNb, con  $i=0,1,\dots,Z$ ) en  $N$  sitios de la red; dado un complejo V-iNb,  $W_2$  da cuenta del número de formas diferentes de disponer  $i$  átomos de Nb en  $Z$  sitios en torno a la vacancia; para cada configuración generada conforme a lo anterior,  $W_3$  da cuenta del número de configuraciones diferentes que se forman al disponer los restantes átomos de Nb y Zr en los restantes sitios de la red.

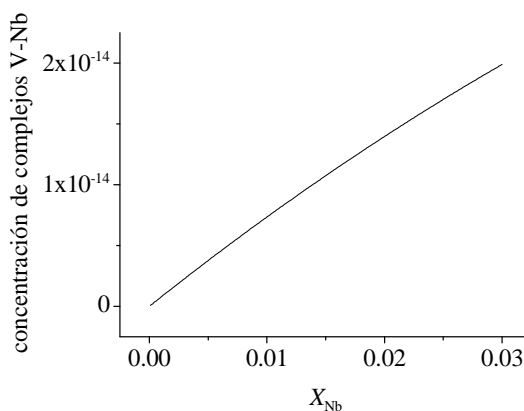
Como en el caso (a), las expresiones de equilibrio para  $c_i$  y  $c_{Nb}$  son las que minimizan el gran potencial bajo condiciones análogas resultando

$$c_{V-iNb} = \frac{Z!}{(Z-i)!i!} X_{Zr}^{Z-i} X_{Nb}^i \exp\left(-\frac{E^f}{kT}\right) \quad (23)$$

donde  $E^f = \varepsilon_d^i + \mu_{Zr}$  es la *energía efectiva de formación* del complejo tipo  $i$  (algunos resultados se reportan en la Tabla 1 para lo cual se ha aproximado el potencial químico del Zr por la energía de cohesión o energía por átomo en red perfecta).

La resolución numérica de las concentraciones de defectos a  $T = 500K$ , y para bajas concentraciones de Nb, indica que: i)  $c_V$  disminuye al aumentar  $X_{Nb}$ , cuando hay interacción vacancia-impureza, ii) la concentración de complejos es varios órdenes de magnitud superior a la de vacancias, iii) la concentración de complejos aumenta casi linealmente con la fracción atómica de Nb, como se muestra en la Fig. 7.

Es interesante resaltar que el efecto atractivo, bastante marcado, entre la vacancia y el átomo de Nb que se ubica sustitucionalmente en la red del Zr a distancia de terceros vecinos de la vacancia, no es esperable desde el enfoque de la teoría del continuo. Efectivamente, siendo el átomo de Nb de menor tamaño que el átomo de Zr, y si se aproximara la matriz del Zr por un medio elástico continuo, se esperaría que el campo elástico de la impureza repelería al campo de la vacancia puesto que son del mismo signo [47].



**Figura 7:** Concentración de equilibrio de complejos V-Nb a terceros vecinos en función de la composición  $X_{Nb}$  (a  $T=500K$ ).



Esta aparente inconsistencia entre la teoría elástica y las predicciones basadas en descripciones atomísticas se atribuye al comportamiento anarmónico del campo de desplazamientos asociado al defecto, el cual es explícitamente incluido en los modelos discretos a través de las expresiones de las fuerzas que representan las interacciones. Éstas, a diferencia de la descripción utilizada en la aproximación elástica, tienen validez en el entorno del defecto e incluyen el carácter anarmónico de la interacción, el cual puede constituir un factor dominante para distancias muy cercanas.

### 3. ENERGÍAS Y ENTROPIAS DE FORMACIÓN DE VACANCIAS DEPENDIENTES DE LA TEMPERATURA

En general, el valor de la energía asociada a la formación de un defecto puntual es considerado independiente de la temperatura. Sin embargo, algunos resultados experimentales podrían interpretarse admitiendo una posible dependencia. En el Al por ejemplo, los gráficos de Arrhenius tanto de la concentración de equilibrio de vacancias [56] como de autodifusión, muestran una curvatura hacia arriba en la zona de altas temperaturas [3] cuyo origen aún no ha sido totalmente explicado. En el caso de la concentración de equilibrio de vacancias, la curvatura ha sido tradicionalmente atribuida a la contribución de divacancias en la zona de altas temperaturas pero esta causa ha sido cuestionada en la última década por cálculos de primeros principios que han indicado el carácter inestable de la divacancia en Al [57]. Otra posible razón de dicha curvatura sería una dependencia explícita de la entalpía y la entropía de formación de la vacancia con la temperatura [57-58]. Cabe recordar que estas cantidades intervienen en la concentración de equilibrio del defecto a través de la energía libre de formación del mismo, ec. (1).

Análogamente, la curvatura hacia arriba que se presenta en el gráfico de autodifusión ha sido atribuida tanto a una dependencia explícita con la temperatura de las cantidades termodinámicas de formación de los defectos puntuales, como a diferentes mecanismos de difusión, como a la ocurrencia simultánea de saltos múltiples [59] y simples de la vacancia durante el proceso difusivo.

De las posibles causas mencionadas, abordaremos brevemente solo la posibilidad de dependencia explícita con la temperatura de las cantidades involucradas en la energía libre de formación de la vacancia. Si bien en el pasado se consideraron, por ejemplo, dependencias lineales y no lineales de la entalpía [3,60], los progresos recientes en técnicas computacionales han mostrado la importancia de los efectos anarmónicos sobre la termodinámica de la formación de los defectos puntuales.

Dichas contribuciones anarmónicas han sido detalladamente estudiadas por Carling y coautores [57,61], de Koning y coautores [58] y Sandberg y Grimvall [62] en metales de estructura fcc, como Al, Ni, y Cu, utilizando para ello tanto potenciales empíricos como cálculos de primeros principios.

Para determinar la energía libre de Gibbs  $G^f$  asociada a la formación de vacancias se han combinado simulaciones de *estática* y *dinámica molecular* a diferentes temperaturas  $T$  como sigue. En primer lugar se calcula la entalpía de formación  $H^f$  de una vacancia utilizando una expresión similar a la dada en la ec. (6) para la energía, esto es

$$H^f(P, T) = H_d(P, T) - \frac{N-1}{N} H_p(P, T) \quad (24)$$

donde  $P$  es la presión,  $H_p$  es la entalpía de una celda computacional con  $N$  átomos en un cristal perfecto y  $H_d$  es la entalpía de una estructura con el mismo número de sitios de la red pero con uno de ellos

ocupado por una vacancia. A cada temperatura  $T$  se llevan a cabo un número de largas series de simulaciones de equilibrio independientes de ambas celdas, con y sin defecto, a fin de obtener los diferentes valores de entalpías. Estos resultados son ajustados por un polinomio de alto orden donde la variable es  $T$ , de modo que la entalpía del defecto podrá ser computada como una función de la misma.

A fin de obtener la dependencia de la entropía de formación  $S^f$  con la temperatura puede utilizarse *integración termodinámica* (TI). Según este procedimiento, la variación de  $S^f$  en el intervalo de temperatura cubierto por las entalpías previamente calculadas se obtiene al integrar la relación

$$\left(\frac{\partial S^f}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H^f}{\partial T}\right)_P \quad (25)$$

Este procedimiento para determinar energías libres, si bien sencillo, requiere afrontar dos problemas.

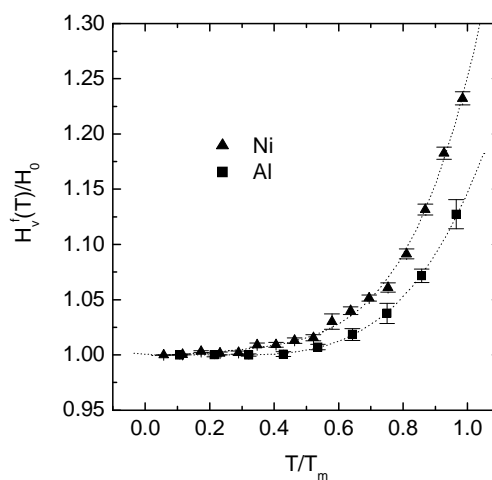
El primero es de carácter computacional. Típicamente, las entalpías de formación de los defectos puntuales son números pequeños que resultan al comparar dos números grandes, los correspondientes a las entalpías de las celdas computacionales con y sin defecto. En la práctica, para lograr precisión suficiente en los cálculos se requieren simulaciones de equilibrio muy largas, por ejemplo, 80 ns para cada temperatura [62].

El otro problema involucra un aspecto más fundamental, ya que para obtener valores absolutos de  $S^f$  se debe conocer la constante de integración cuando se integra la ec. (25). Una práctica común es utilizar la *aproximación armónica* (HA) para computar la entropía de formación del defecto a bajas temperaturas. Un análisis sobre las precauciones que deben tomarse al utilizar dicha aproximación pueden

encontrarse en [58] así como un análisis de la conveniencia de utilizar un método más directo para evaluar la energía libre.

Precisamente, la energía libre puede ser evaluada independientemente para cada temperatura utilizando la aproximación de *integración termodinámica* de Frenkel-Ladd [63] y métodos de energía libre de no equilibrio [64-66]. De este modo puede medirse el *trabajo reversible* (RW) que se requiere para introducir reversiblemente uno o más sitios vacantes en un cristal inicialmente libre de defectos. En contraste a HA, este procedimiento no involucra aproximaciones no controlables y proporciona resultados exactos sometidos solamente a errores estadísticos.

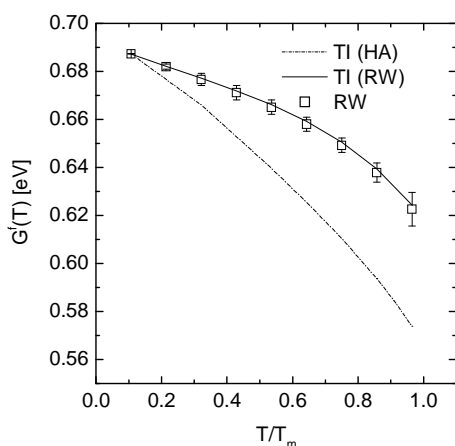
La Fig. 8 muestra la entalpía de formación de vacancias en Al y Ni predicha por simulaciones de *dinámica molecular* para diferentes temperaturas. Los valores están normalizados a los valores predichos por *estática molecular* a temperatura nula en redes relajadas, y las temperaturas están normalizadas a las respectivas temperaturas de fusión. Se incluye el ajuste de los valores de entalpías por un polinomio de cuarto orden.



**Figura 8:** Dependencia térmica de la entalpía de formación de la vacancia en Al y Ni. Con símbolos se indican los valores calculados según ec. (24) y con trazos el ajuste con un polinomio de orden 4.

Específicamente, la figura anterior indica un aumento del 10% para Al y del 20% para Ni en los valores de entalpía de formación de vacancia a la temperatura de fusión respecto de los valores a temperatura ambiente. Estos resultados para Al acuerdan con los reportados en [57 y 61]. La integración de la ec. (25), utilizando para ello la expresión analítica para la entalpía, conduce a un incremento de un factor 3 para las entropías de formación a la temperatura de fusión respecto de los valores a temperatura ambiente para ambos materiales. La magnitud de este incremento es indicativa de significativos efectos anarmónicos.

La Fig. 9 muestra la variación con la temperatura de la energía libre de Gibbs según cálculos de *trabajo reversible* e *integración termodinámica*, para la cual se han utilizado valores de referencia de la entropía de formación predicha tanto por HA como por RW a bajas temperaturas. Se destaca la discrepancia entre ambos métodos cuando se utiliza la entropía de formación predicha por HA.



**Figura 9:** Energía libre de formación de la vacancia en Al calculada por trabajo reversible (RW) (símbolos) e integración termodinámica (TI) utilizando la entropía de formación predicha a bajas temperaturas por RW (0.63 k) y HA (1.14 k)

Los resultados presentes muestran que, si bien tanto la entalpía como la entropía de formación de la vacancia aumentan significativamente con el incremento de la temperatura, siguiendo un comportamiento no lineal, ambas cantidades se combinan para dar lugar al decrecimiento de la energía libre asociada a la formación de la vacancia [58]. Dicha disminución necesariamente impacta en la correspondiente concentración de equilibrio del defecto.

#### 4. CONCLUSIONES

Los diferentes ejemplos aquí mostrados indican la capacidad de las *simulaciones atómicas* para proveer una descripción cualitativa y aún semi cuantitativa de propiedades de diferentes sistemas cristalinos tanto perfectos como imperfectos. La herramienta fundamental de las *simulaciones atómicas* es el potencial interatómico utilizado para representar al material. Desde su desarrollo, en 1984, los potenciales de átomo embebido se han empleado profusamente en el estudio de metales y, más recientemente aleaciones, dado que aventajan a los potenciales de pares al incorporar (aproximadamente) las interacciones de muchos cuerpos entre los átomos. Estos modelos, cuya forma funcional es sugerida por cálculos de *primeros principios*, y tales que las interacciones atómicas son representadas por *potenciales efectivos* que eliminan los grados de libertad electrónicos, permiten estudiar defectos de la microestructura con un relativamente bajo costo computacional.

Es así que los potenciales aquí referidos para hafnio de estructura hexagonal compacta y uranio ortorrómbico han permitido estudiar propiedades estáticas de la vacancia mostrando una buena *transferibilidad* al predecir energías de activación para la autodifusión en razonable acuerdo con las escasas mediciones disponibles.



En aleaciones binarias, las interacciones entre átomos de diferentes especies son representadas por un potencial mezcla cuya construcción requiere valores de las energías de exceso de diferentes fases vinculadas al sistema bajo estudio. Dichas fases pueden tener existencia real o no, caso en el que son tratadas como fases metaestables cuya estructura y energética es obtenida por *primeros principios*. Una vez generado el potencial mezcla debe analizarse su calidad por ejemplo a través de su capacidad para reproducir datos no ajustados, tales como la solubilidad de los elementos entre sí en el límite de bajas concentraciones, o la estabilidad relativa de diversas estructuras cristalinas respecto de las fases utilizadas para el ajuste.

El tratamiento termodinámico de las concentraciones de equilibrio de defectos puntuales en aleaciones requiere la minimización analítica del gran potencial, en tanto que en materiales puros basta con minimizar la energía libre del sistema. Como consecuencia, la energía de formación de defectos puntuales en aleaciones (vacancias, antisitios, impurezas, por ejemplo) es una *energía efectiva* que incluye potenciales químicos y diferencias de energía del sistema con y sin defecto. Estas diferencias, mediante las cuales también se evalúan los potenciales químicos, son provistas por las *simulaciones atomísticas*.

Finalmente se incluye una breve referencia al procedimiento de *integración termodinámica* y al método de *trabajo reversible*, así como a su aplicación a la determinación de la energía libre asociada a la formación de vacancias en metales de estructura cúbica centrada en las caras. Dichos recursos permiten abordar el estudio de anarmonicidades en las cantidades que definen a la energía libre, mostrando una notable dependencia tanto de la energía como de la entropía de formación del defecto con la temperatura a la cual el sistema está en equilibrio.

En síntesis, un correcto enfoque atomístico en el tratamiento de defectos, y su implementación mediante diferentes tipos de simulaciones, requiere en primer lugar la capacidad de reproducir la mayor cantidad de información experimental disponible y característica del material bajo estudio. A partir de esta base de confianza, y conociendo las limitaciones de cada situación estudiada, las simulaciones pueden contribuir efectivamente al aporte de conocimientos relativos a propiedades de los defectos, especialmente en los casos donde la información de origen experimental es de difícil acceso.

### Agradecimientos

Al Dr. J.R. Fernández por su crítica lectura, y a todos los colegas que son coautores de las investigaciones aquí reseñadas. Este trabajo se encuadra en los proyectos C057 de UNSAM y PIP804/10 de CONICET

### REFERENCIAS

- [1] Point Defects in Metals, A.C. Damask, G.J. Dienes, Gordon and Breach, New York, (1963)
- [2] Point Defects and Diffusion, C.P. Flynn, Clarendon Press, Oxford, (1972).
- [3] Vacancies and Interstitials in Metals, A. Seeger, H. Mehrer, editores: A. Seeger, D. Schumacher, W. Schilling, J. Diehl, Amsterdam: North Holland, (1970) 1- 54.
- [4] Production of Atomic Defects in Metals, P. Jung, en Landolt-Börnstein New Series III/25, editor. H. Ullmaier, Pringer- Verlag, Berlín, (1991) 3-4.
- [5] Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications, D. Frenkel B. Smit, Academic, San Diego, (2002).
- [6] A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics, D.P. Landau, K. Binder, Cambridge University Press, Cambridge, (2000).



- [7] Handbook of Material Modeling, E. Kaxiras, S. Yip, editor S. Yip, Springer (2005) 451-458.
- [8] Inhomogeneous Electron Gas, P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B 864-871.
- [9] Self-consistent Equations including Exchange and Correlation Effects, W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133-1138.
- [10] Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, R.M. Martin, Cambridge University Press, Cambridge, (2004).
- [11] Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects, R.A. Johnson, W.D. Wilson, editores: P.C. Gehlen, J.R. Beeler, R.I. Jaffee, Nueva York, Plenum Press (1972) 301.
- [12] Handbook of Material Modeling, Y. Mishin, editor S. Yip, Springer (2005) 459-478.
- [13] Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and other Defects in Metals, M.S. Daw, M.I. Baskes, Phys. Rev. B 29 (1984) 6443-6453.
- [14] A Simple Empirical N-Body Potential for Transition Metals, Phil. Mag. A 50 (1984) 45-50.
- [15] Beyond Pair Potentials in Elemental Transition Metals and Semiconductors, A.E. Carlsson, en Solid State Physics: Advances in Research and Applications, editores H. Ehrenreich, D. Turnbull, (Academic, New York) 43 (1990) 1.
- [16] Dynamical Theory of Crystal Lattices, M. Born, K. Huang, Oxford Univ. Press (2000).
- [17] Relationship Between c/a Ratio and Point Defect Properties in HCP Metals, D.J. Oh, R.A. Johnson, J. Nucl. Mater. 169 (1989) 5-8.
- [18] N-Body Interatomic Potentials for Hexagonal Close-Packed Metals, M. Igarashi, M. Khantha, V. Vitek, Philos. Mag. B 63 (1991) 603-627.
- [19] Defect, Surface and Displacement-Threshold Properties in Alpha-Zirconium Simulated with a Many Body Potential, G. J. Ackland, S. J. Wooding, D. J. Bacon, Phil. Mag. A 71 (1995) 553-565.
- [20] A Many Body Potential for  $\alpha$ -Zr. Application to Defect Properties, R.C. Pasianot, A.M. Monti, J. Nucl. Mater, 264 (1999) 198-205.
- [21] Interatomic Potentials for Atomistic Simulations of the Ti-Al System, R.R. Zope, Y. Mishin, Phys. Rev. B 68 (2003) 024102-14.
- [22] Pressure Tube Deformation Predicted via a Microstructural Evolution Description, J.R. Fernández, A.M. Monti, A. Sarce, N. Smetniansky-De Grande, J. of Nucl. Mater. 210 (1994) 282- 289.
- [23] Defectos Puntuales en Materiales de Estructura HCP, A.M. Monti, R.C. Pasianot, Anales AFA, 19 (2007) 132-135.
- [24] Unrelaxed Vacancy Formation Energies in Group-IV Elements Calculated by the Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital Method: Invariance with Crystal Structure, O. Le Bacq, F. Willaime, A. Pasturel, Phys. Rev. B 59 (1999) 8508-8515.
- [25] Embedded-Atom Method Interatomic Potentials for HCP Metals, R. Pasianot, E.J. Savino, Phys. Rev. B 45 (1992) 12704-12710.
- [26] Universal Features of the Equation of State of Metals, J.H. Rose, J.R. Smith, F. Guinea, J. Ferrante, Phys. Rev. B 29 (1984) 2963-2969.
- [27] Function Minimization by Conjugate Gradients, R. Fletcher, C.M. Reeves, Comput J. 7 (1964) 149-154.
- [28] Calculation of the Formation Entropy and Diffusivity Constant for the Vacancy in Mg, A.M. Monti, E.J. Savino, Phys. Rev. B 23 (1981) 6494 – 6502.
- [29] Temperature Dependence of Positron Annihilation in  $\alpha$ -Hf, G. Hood, R.J. Schultz, Mater. Sci. Forum 375 (1995) 175-178.
- [30] Bulk and Interface Boundary Diffusion in Group IV Hexagonal Metals and Alloys, Chr. Herzig, Y. Mishin, S. Divinsky, Met. Mat. Trans. 33 A (3) (2002) 765-775.
- [31] CRC Handbook of Chemistry and Physics, editor D. R. Lide, 79<sup>a</sup> ed., CRC Press, Cleveland, (1998).
- [32] Low Temperature Irradiation Behavior of Uranium-Molybdenum Alloys Dispersion



- Fuel, M.K. Meyer, G. L. Hofman, S. L. Hayes, C. R. Clark, T. C. Wiencek, J.L. Snelgrove, R. V. Strain, K. H. Kim, J. Nucl. Mater. 304 (2002) 221-236.
- [33] Potencial Interatómico tipo EAM para U, M.I. Pascuet, J. R. Fernández, A.M.Monti, Anales AFA, 19 (2007) 40-45.
- [34] Many-Body Interaction for Uranium, M.I. Pascuet, J.R. Fernández, A.M.Monti, Proc. Fourth International Conference on Multiscale Materials Modeling, (2008) (27-31/10), Tallahassee, FL, USA, 437- 440.
- [35] Advances in the Physical Metallurgy of Uranium and its Alloys, H. H. Chiswik, A.E. Dwight, L. T. Lloyd, M.V.Nevitt, S.T. Zegler, Proc. Second U.N. Int.Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Naciones Unidas, Génova, Suiza, 1958).
- [36] Elastic Moduli of Alpha, Beta and Gamma Polycrystalline Uranium, P.E. Armstrong, D.T. Eash, J.E. Hockett, J. Nucl. Mater. 45 (1972/1973) 211-216.
- [37] Anisotropy of Self-diffusion in Alpha-Uranium, S.J.Rothman, J.J.Hines, J. Gray Jr., A.L.Harkness, J. Appl. Phys. 33 (1962) 2113-2116.
- [38] The Self-Diffusion of Alpha-Uranium, R. Resnick, L. L. Seigle, J. Nucl. Mater. 5 (1962) 5-11
- [39] Metals with other Structures, P. Ehrhart en Landolt-Börnstein, New Series, Group III/25, editor H. Ullmaier, Springer-Verlag, Berlín, (1991) 312.
- [40] Thermal Compatibility Studies of Unirradiated U-Mo Alloys Dispersed in Aluminum, D. B. Lee, K.H.Kim, C.K. Kim, J.Nucl. Mater. 250 (1997) 79–82.
- [41] Transformation Kinetics of Uranium-Niobium and Ternary Uranium-Molybdenum-Base Alloys, R.J.Van Thyne, D.J. McPherson, Trans. ASM 49 (1957) 576-597.
- [42] Characterization of the Reaction Layer in U-7wt%Mo/Al Diffusion Couples, M.I.Mirandou, S.N. Balart, M. Ortiz, M. S. Granovsky, J. Nucl. Mater. 323 (2003) 29-35.
- [43] The Al-Mo System (Aluminum-Molybdenum), N. Saunders, J. Phase Equil. 18 (1997) 370-378.
- [44] The Nb-Zr (Niobium-Zirconium) System, J.P. Abriata, J.C. Bolcich, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 3 (1982) 34-44.
- [45] Potenciales Interatómicos tipo EAM para la Aleación Zr-Nb, J.R. Fernández, A.M.Monti, G. Simonelli, Anales SAM/CONAMET (2007) 1740-1745.
- [46] Potencial EAM para la Aleación Al-Mo, M.I. Pascuet, J.R. Fernández, A.M.Monti, Anales AFA 17 (2005) 218-221.
- [47] Defectos Puntuales en el Sistema Zr-Nb, J.R. Fernández, A.M.Monti, G. Simonelli, Anales AFA, 19 (2007) 136-140.
- [48] Defect Production and Stoichiometry in A-15 Superconductors, Superconductivity in d- and f-band Metals, J.M. Poate, R.C. Dynes, L.R. Testardi, R.J. Hammond, editor D.H. Douglass, (1976) 489-505.
- [49] Effects of Microstructure on High Temperatura Mechanical Properties of  $\text{Al}_3\text{Ti-Mo}_3\text{Al}$  Two Face Intermetallic Alloys, S. Miura, H. Shimamura, J. Fujinaka, T. Morí, Intermetallics 12 (2004) 771-777.
- [50] Microstructure and High Temperatura Mechanical Properties of Mechanically Alloyed  $\text{Nb}_3\text{Al}$ -Based Materials, A. Dollár, S. Dymek, Intermetallics 11 (2003) 341–349.
- [51] Diffusion in the Ti-Al System, Y Mishin, Chr. Herzig, Acta Mater. 48 (2000) 589-623.
- [52] Diffusion in the  $\text{AlMo}_3$  Ordered Intermetallic, M.I. Pascuet, J.R. Fernández, A.M.Monti, Defect and Diffusion Forum 272 (2007) 54-60.
- [53] A Statistical-Thermodynamic Model for Intermetallic Phases with  $\text{L}_{12}$ -Structure and its Application to the Compound  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , R. Krachler, O.P. Semenova, H. Ipser, phys. stat. sol (b), 216 (1999) 943-954.
- [54] Application of the Embedded Atom Method to  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , S.M. Foiles, M.S. Daw, J. Mater. Res. 2 (1987) 5-15.
- [55] Atomic-Scale Study of Diffusion in A15  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , R. Besson, S. Guyot, A. Legris, Phys. Rev. B 75 (2007) 054105-1-7.
- [56] Absolute Vacancy Concentrations in Noble Metals and some of their Alloys, Th Hehenkamp, J. Phys. Chem. Solids 55 (1994) 907-915.
- [57] Vacancy Concentration in Al from Combined First-Principles and Model



Potential Calculations, K.M. Carling, G. Wahnström, T.R. Mattsson, N. Sandberg, G. Grimvall, Phys. Rev. B, 67 (2003) 054101-1-9.

[58] Vacancy-Formation Thermodynamics in Aluminum and Nickel: a Computational Study, M. de Koning, S.B. Ramos de Debiaggi, A.M. Monti, Defect and Diffusion Forum, 224-225 (2003) 59-74.

[59] Self-diffusion in fcc Metals: Static and Dynamic Simulations in Aluminium and Nickel, M. García Ortega, S. B. Ramos de Debiaggi, A.M. Monti, phys. stat. sol. (b), 234 (2002) 506-521.

[60] Role of Vacancy Anharmonicity on Non-Arrhenius Diffusional Behaviour, H.M. Gilder and D. Lazarus Phys. Rev. B, 11 (1975) 4916-4926.

[61] Vacancy in Metals: From First Principles Calculations to Experimental Data, K. Carling, G. Wahnström, Th. R. Mattsson, A. E. Mattsson, N. Sandberg, G. Grimvall, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 3862-3865.

[62] Anharmonic Contribution to the Vacancy Formation in Cu, N. Sandberg, G. Grimvall, Phys. Rev. B63 (2001) 184109 - 184113.

[63] New Monte-Carlo Method to Compute the Free-Energy of Arbitrary Solids. Applications to the FCC and HCP Phases of Hard Sphere, D. Frenkel, A.J.C. Ladd, J. Chem. Phys. 81 (1984) 3188 -3193.

[64] Why is it So Difficult to Simulate Entropies, Free Energies and their Differences? W.P. Reinhardt, M. A. Miller, L.M. Amon, Acc. Chem. Res. 34 (2001) 607- 614.

[65] Optimized Free-Energy Evaluation Using a Single Reversible-Scaling Simulation, M. de Koning, A. Antonelli, S. Yip, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3973-3977.

[66] Atomistic Calculation of Vacancy-Formation Free Energies by Reversible Vacancy Creation, M. de Koning, S. Ramos de Debiaggi, A.M.Monti, Phys. Rev. B 70 (2004) 1-10.



## PÉRDIDAS MAGNÉTICAS EN ACEROS ELÉCTRICOS DE ULTRABAJO CARBONO

Betania Biagini

Facultad de Ingeniería, Universidad Católica de Córdoba  
Ruta 5- Km 7500 –CP 5017- Córdoba, Argentina

Email: betaniabiagini@gmail.com

### RESUMEN

*La eficiencia energética exige hoy el uso de aceros que presenten menores pérdidas magnéticas en los núcleos de los motores de baja potencia y de uso intermitente usados en electrodomésticos.*

*Las pérdidas magnéticas representan la energía en exceso consumida por los motores, la que se pierde en forma de calor al ambiente durante el uso del equipo eléctrico. Así, cualquier esfuerzo tecnológico en la dirección de reducir esa energía disipada, repercute directamente en la conservación de la energía del país. La mejora de las prestaciones de los aceros de los núcleos de los motores, puede aportar un ahorro sustancial de la energía producida. Los nuevos desarrollos en acería permiten obtener aceros con ultra bajo carbono los que, mediante tratamiento térmico, alcanzan valores de pérdidas magnéticas muy bajas. En nuestro país aún no se comercializan estas nuevas calidades de acero de uso eléctrico. Este trabajo propone la optimización de los parámetros de tratamiento térmico de laminaciones de aceros de uso eléctrico de ultra bajo carbono (ULC). Las propiedades magnéticas son comparadas con las prestaciones de un acero SAE 1008 sin tratamiento térmico usado en Argentina para la fabricación de motores para electrodomésticos. Los resultados muestran que se puede disminuir las pérdidas magnéticas hasta un 80% con los aceros estudiados.*

**Palabras clave:** Aceros eléctricos, motores eléctricos, aceros ULC, pérdidas magnéticas.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los aceros eléctricos son los materiales magnéticos utilizados en mayor volumen en el mundo. El rendimiento energético de las máquinas eléctricas está directamente asociado a la energía disipada por las chapas de acero que componen su núcleo. Estos aceros utilizados en motores eléctricos y transformadores de diversos aparatos eléctricos, tienen un papel crucial en la matriz energética mundial, ya que se estima que el 50% del consumo de energía eléctrica es consumo industrial y de ese 50%, la mitad es consumida por los motores eléctricos. Las pérdidas de energía atribuibles a los núcleos de las máquinas eléctricas se estima que es del orden del 2,4 % de la energía total demandada. Como esta demanda es de 12

billones de kWh en el mundo [1], las pérdidas de energía debidas a pérdidas magnéticas en motores y transformadores es de aproximadamente 300 millones de MWh, lo que equivale a 3 veces la energía máxima producida por la Central de ITAIPU (mayor central hidroeléctrica del mundo con un record mundial de producción de 93,4 millones de MWh). Por eso, el rendimiento energético de las máquinas eléctricas tiene un impacto muy fuerte en el consumo nacional, lo que se vuelve crítico para la oferta de energía eléctrica del país.

“En Argentina el consumo de energía eléctrica creció 31,6% entre mayo de 2003 y julio de 2006 y se pasó a una demanda record de 17.395 megavatios a fines de 2007. El consumo de electrodomésticos subió 353,3%

en el segundo trimestre de 2006 respecto del mismo trimestre de 2003" [2], presentándose una situación preocupante, caracterizada por una fragilidad estructural del sistema energético que enfrenta la economía argentina.

En consecuencia, cada día se incrementa la presión sobre los productores con respecto al ahorro de energía a escala global. Una contribución significativa está en la mejora de las propiedades magnéticas de los aceros eléctricos usados en los motores. Una acción a merced, se puede ver en la reciente política energética española, que establece normas mínimas de calidad siendo un eficiente instrumento a la hora de eliminar del mercado los productos que consumen demasiada energía. Dentro de los programas energéticos aplicados se encuentra el etiquetado de motores eléctricos, los que mediante la intervención de la autoridad competente, fijan límites inferiores de eficiencia o máximos de consumo, fuera de los cuales no es admitida la comercialización ni importación de tales productos. Estos programas han sido altamente exitosos, pues logran significativos ahorros de energía y la postergación de inversiones en generación, transmisión y distribución de energía eléctrica.

En definitiva, la energía es necesaria para el desarrollo, pero es necesario poder disponer de ella a largo plazo y minimizar sus impactos ambientales. Por ello, es preciso aplicar a la energía el concepto de sostenibilidad, para que la transformación y utilización de ésta sea eficiente y socialmente aceptable en forma conciente.

La función del acero en un motor eléctrico consiste en amplificar el campo magnético. De esta forma se incrementan las fuerzas de magnetización y, consecuentemente, la potencia del motor. Como el motor es magnetizado y desmagnetizado 50 veces por segundo, el acero se calienta y la energía se disipa. Éste es un efecto colateral indeseable del funcionamiento de los motores eléctricos, llamado pérdida por histéresis. La calidad magnética de los aceros de uso eléctrico hace hincapié principalmente en que tengan bajas

pérdidas magnéticas, elevada permeabilidad y alta inducción de saturación.

La microestructura tiene una gran influencia en las pérdidas por histéresis. La calidad magnética es sensible a las características microestructurales relacionadas con cinco factores: el tamaño medio de los cristales que componen la aleación, el número de defectos cristalinos, el número y el tamaño de las inclusiones y la textura cristalográfica, es decir, la orientación de los cristales en el espacio.

Este proyecto tiene que ver con la mejora en el desempeño de los aceros de ultra bajo carbono, **ULC**. Esta calidad de acero aún no se comercializa en el país pero se consigue en el mercado internacional. De acuerdo a datos relevados, se estima que estará disponible en Argentina en el 2010.

Este trabajo consistió en la optimización de sus propiedades magnéticas (bajas pérdidas por histéresis), mediante la realización de tratamientos de recocido isotérmicos. Los resultados se compararon con las características magnéticas de un acero SAE 1008, utilizado comúnmente en Argentina, para la fabricación de núcleos destinados a motores de electrodomésticos. En la figura 1 se muestra la comparación de rendimientos de un motor de 1.5 HP, utilizando chapas de un acero 1008 frente a otro con chapas de ULC (sin tratamiento y tratadas a 800° C y 120 minutos) [3].

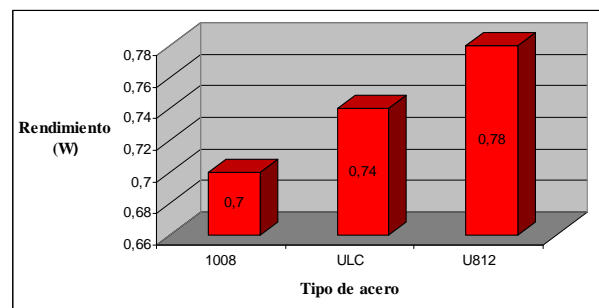


Figura 1. Comparación de rendimientos

A pesar que el costo del acero ULC en el mercado internacional es algo superior al del acero 1008 y que se le debe agregar un costo adicional por tratamiento térmico, se estima que la disminución de peso de material usado



y las otras mejoras que produce deberían inclinar la balanza hacia el uso de esta nueva calidad.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para las experiencias se utilizó un acero de ultrabajo carbono (**ULC**) de calidad eléctrica comercial. El acero es un Sime Processed, es decir, laminado en caliente, decapado, laminado en frío y recocido. El mismo se lo comparó con un acero tipo SAE 1008 sin tratamiento térmico, utilizado como recurso de muy bajo costo para fabricar los núcleos de motores de baja potencia. La composición química del mismo se ve en la Tabla 1.

El objetivo de este trabajo fue encontrar un tratamiento térmico que optimice la combinación tamaño de grano/textura a través de un estudio comparativo entre los distintos recocidos. Para esto se utilizaron muestras de un tamaño adecuado de 30 x 25 x 0.4 mm permitiendo su manipulación dentro del horno. Se contó con una mufla de 1500° C con calentamiento por resistencia de carburo de silicio, con control automático de temperatura, con una cámara (retorta) de acero inoxidable AISI 304. Para medir la temperatura en la

cámara del horno se usó una termocupla de chromel-alumel tipo K.

Se realizaron tratamientos isotérmicos a temperaturas de 600, 700, 800 y 900 °C con extracción de muestras entre 0 y 120 minutos. La atmósfera utilizada fue de hidrógeno húmedo diluido (HHD) proveniente de una mezcla al 15% H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, saturada en agua a 30 °C [4]. Esta atmósfera es ideal para provocar una leve oxidación superficial (*blueing*) que sirve de aislante eléctrico de las chapas del núcleo del motor.

El horno se calentó con las muestras ubicadas desde el inicio en la zona caliente. Los recocidos isotérmicos a cada temperatura se llevaron a cabo extrayendo muestras a diferentes tiempos. La primera muestra se extrajo rápidamente de la zona caliente al momento de alcanzar la temperatura de ensayo y se consideró esta muestra como tiempo cero. La extracción de las muestras de la zona caliente se realizó mediante arrastre a la zona fría del horno (<250 °C). Las siguientes muestras se extrajeron cada 30 minutos. Finalmente, todas las muestras se sacaron del horno a temperatura ambiente.

**TABLA 1. Composición química de los aceros estudiados**

Acer o	%C	%Mn	%P	%S	%Al	%Si	%Cr	%Ni	%Sb	%B	%N	%Ti
ULC	0.004	0.549	0.038	0.007	0.261	0.792	0.019	0.004	0.01	0.003	0.002	---
	4		2	9	3	8	4	6	2	2	7	
1008	0.068	0.26	0.016	0.009	0.046	<0.01	---	---	---	---	0.004	---

Se prepararon muestras metalográficas. Comenzando con la selección y corte de las mismas a un tamaño adecuado para empastillar. Luego se empastillaron utilizando baquelita, seguido de un desbaste grosero, medio, fino y un pulido con alúmina gruesa número 3. Por último se realizó un ataque químico con una mezcla de alcohol y ácido nítrico al 2%.(nital).

Se analizó la microestructura a través de microscopía óptica utilizando un Microscopio Unión Óptica, cámara para microscopio óptico Motic Cam 1001, programa de edición de

imágenes digitalizadas Motic Image Plus 2.0. Se midió el tamaño de grano por el método de intersección, de acuerdo a la norma ASTM E112. También se estimaron los tamaños de grano por comparación debido a que muchas muestras presentaban grano dúplex.

Las pérdidas magnéticas se midieron con un equipo mono chapa el cual consta de dos partes: SOKEN DAC- IRON LOSS TESTER - 2 equipo electrónico para visualizar la medición y MAGNETEST IRON LOSS TEST FIXTURE RPT – 1 parte del equipo que realiza la medición en la chapa. Las mediciones se



realizaron a 1 T y 1,5 T y 50 Hz, en dos direcciones perpendiculares para determinar la homogeneidad de las propiedades magnéticas.

La textura cristalográfica se determinó con un difractómetro marca Philips usando radiación Cu Ka de una fuente de RX de 40 kV, corriendo a 20 mA. A pesar de que lo ideal para el análisis de textura es el estudio de las ODF (Funciones de distribución de orientaciones), los datos de textura se obtuvieron sólo de los diagramas de difracción de rayos X [5] ya que lo único que se pretendía era conocer el grado de influencia de la textura en la disminución de las pérdidas por histéresis. De esta manera, se utilizó la técnica de intensidad de polos inversos [6] consistente en que las intensidades (áreas de los picos) se normalizan con respecto a las intensidades difractadas por una muestra random (sin textura). Los datos de esta muestra random de referencia se obtuvieron de la Ficha para el hierro alfa (BCC) de la JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Así, la fracción ( $X_{hkl}$ ) de planos {hkl} paralelos a la superficie de la chapa se define a partir de un coeficiente  $C_{hkl}$ , que relaciona las intensidades difractadas por la muestra y por la de referencia:

$$X_{hkl} = \frac{C_{hkl}}{\sum_i^m (C_{hkl})_i}$$
$$\text{con } C_{hkl} = \frac{(I_{hkl}/I_{HKL})}{(R_{hkl}/R_{HKL})} \quad (1)$$

donde:

$I_{hkl}$ : intensidad difractada de la familia hkl de la muestra texturada

$I_{HKL}$ : intensidad del pico más intenso HKL de la muestra texturada. En este trabajo se consideró el pico (110) como el más intenso, para todos los casos

$R_{hkl}$ : intensidad difractada de la familia hkl en la muestra de referencia

$R_{HKL}$ : intensidad difractada del pico más intenso HKL en la muestra de referencia

Es interesante comparar la "calidad de textura" de los aceros desde el punto de vista magnético, con un **Índice de Textura**,  $I_t$ , definido como [7,8]:

$$I_t = \frac{(X_{110} + X_{200} + X_{220})}{(X_{211} + X_{222} + X_{310})}$$

donde cada  $X_{hkl}$  es el mismo que el definido en (1). Este índice relaciona los planos magnéticamente favorables en el numerador, con los magnéticamente desfavorables en el denominador. Un incremento de  $I_t$  indica el desarrollo de mejores texturas desde el punto de vista magnético.

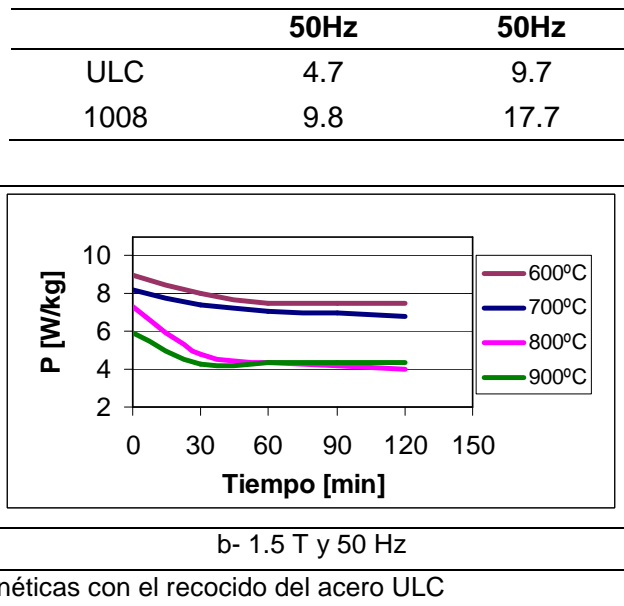
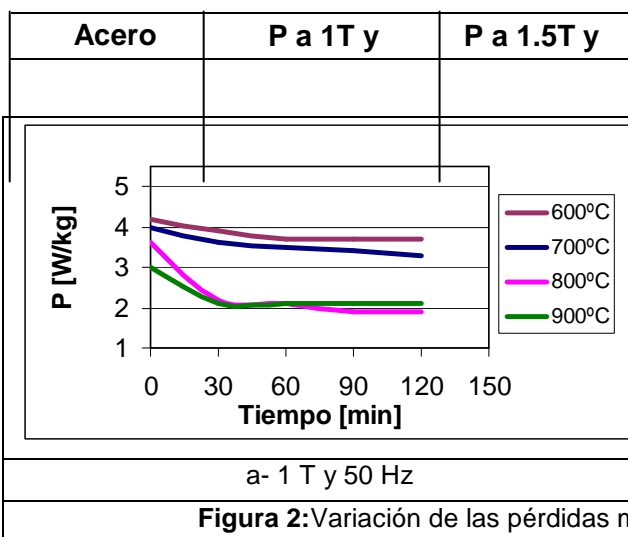
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se presentan los valores de pérdidas magnéticas de los dos aceros estudiados en la condición de recibido (AR). Se ve que en el acero ULC sin tratar, las pérdidas magnéticas son mucho más bajas que en el acero SAE 1008. Esto se debe a que el acero ULC presenta un contenido de Si y de Al muy superior al SAE 1008, lo que afecta las pérdidas de Eddy a través del aumento de resistividad.

En la Figura 2 se muestra la variación de las pérdidas magnéticas medidas en las muestras ULC recocidas. Se puede apreciar la disminución de las pérdidas con los recocidos realizados a temperaturas superiores a los 800 °C, en donde hay un comportamiento decreciente en función del tiempo, que se mantiene constante durante 30 minutos. También indica que las bajas pérdidas magnéticas medidas en esta muestra, podrían perderse de prolongarse el tiempo de recocido a la temperatura considerada ya que comenzaría a aumentar el tamaño de grano.



**TABLA 2:** Pérdidas magnéticas en los aceros AR



**Figura 2:** Variación de las pérdidas magnéticas con el recocido del acero ULC

En la Tabla 3 se presentan los menores valores de pérdidas magnéticas medidas en el acero ULC.

**TABLA 3:** Menores valores alcanzados de pérdidas magnéticas

Acero	P a 1T/50Hz	P a 1.5T/50Hz
ULC (recocido a 800 °C durante 120 min)	1.9	4.2

Es de destacar que a pesar de que en la Tabla 3 se muestran las pérdidas magnéticas para el tratamiento más largo a 800 °C, los valores de pérdidas mantienen casi el mismo valor desde los 30 minutos de tratamiento.

Los resultados que refleja la tabla 3, muestran que se está frente a un motor mas eficiente, en donde los valores de perdidas magnéticas, traducido a calor disipado, presentan una gran disminución luego del tratamiento térmico. Esta ventajosa nueva calidad de acero permite disminuir el tamaño y peso del motor manteniendo su potencia.

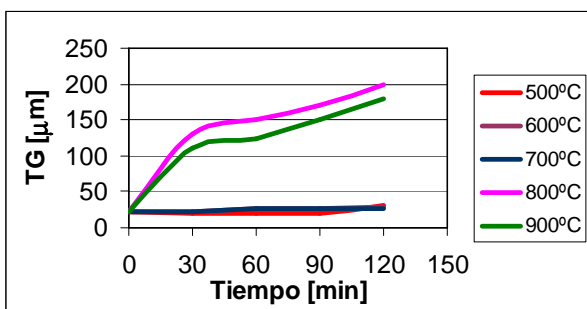
Se sabe que las pérdidas por histéresis son fuertemente dependientes de dos variables microestructurales: el tamaño de grano y la

textura cristalográfica. Para intentar explicar cuál de los dos efectos tiene mayor influencia en la disminución de las pérdidas magnéticas observadas, se analizaron estas dos variables. En la Figura 3 se muestran los valores promedio (método de intersecciones) de los tamaños de grano para los distintos tratamientos térmicos. El tamaño de grano crece en forma continua aunque con dos regímenes diferentes; el primero, más pronunciado hasta un tiempo de recocido de 30 minutos, donde luego comienza el segundo régimen menos severo. En otras palabras, a partir de los 30 minutos de tiempo de recocido el tamaño de grano crece, pero las pérdidas magnéticas no disminuyen. Por su parte, el tamaño de grano a 600 y 700 °C se mantiene prácticamente constante en función del tiempo pero las pérdidas magnéticas parecen disminuir ligeramente (alrededor de un 10 %). Con respecto al comportamiento favorable que produce el crecimiento de grano, se debe a la mayor o menor movilidad que encuentran las paredes de los dominios magnéticos (regiones del material con una única orientación magnética). En los materiales magnéticos, se busca que los dominios cambien su orientación, ya sea por traslación o rotación de sus paredes, para responder a una excitación de alterna con el menor costo energético

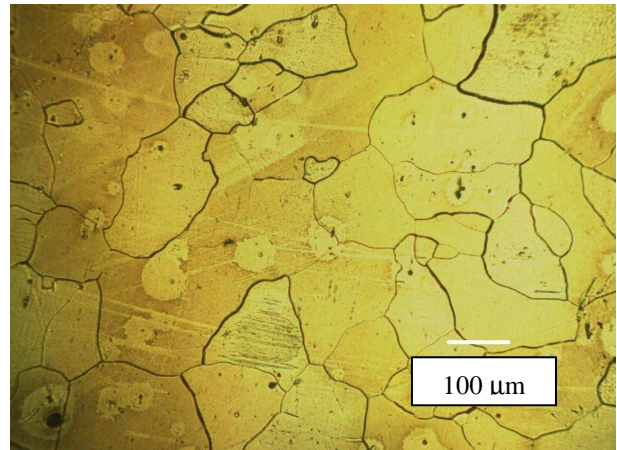
posible. Cuanto menor es el tamaño de grano, menor es el camino libre para el movimiento de las paredes de dominios.

Es de hacer notar que los valores presentados corresponden a los promedios calculados mediante el método de las intersecciones de la norma ASTM E 112, el que deja oculto la presencia de grano dúplex, es decir, granos grandes embebidos en una matriz de granos pequeños. En el acero ULC se observa esta microestructura sólo en las muestras de 600 y 700 °C y tiempos largos, mientras que a temperaturas superiores de tratamiento térmico este efecto desaparece y se ve una microestructura de grano grande homogéneo (Figura 4), donde el tamaño de grano alcanza valores óptimos entre 120 a 150  $\mu\text{m}$ . Esto indica que se está dentro de los parámetros de tamaño de grano indicados como los más favorables para tener las menores pérdidas magnéticas.

Para dilucidar el efecto de la textura, en la Tabla 4 se muestran los Índices de Textura calculados para la muestra ULC de recepción (AR) y para la muestra recocida que presentó menores valores de pérdidas magnéticas. Se puede observar que el tratamiento térmico baja el valor de este índice indicando que la textura cristalográfica se deterioró. Esto nos muestra que la mejora en las propiedades magnéticas se debe fundamentalmente al cambio microestructural que sufre el acero durante el recocido.



**Figura 3:** Variación del tamaño de grano en las muestras ULC recocidas



**Figura 4:** Microestructura del acero ULC recocido a 800 °C durante 120 minutos

**TABLA 4:** Índice de Calidad de Textura en la muestra AR y recocida

Índice de calidad de textura	ULC AR	ULC 800°C/2h
It	0.301	0.251

#### 4. CONCLUSIONES

Finalmente se logró optimizar las propiedades magnéticas del acero de ultra bajo carbono, demostrando con cada caso particular de las muestras un comportamiento magnético favorable. El mismo ronda entre un recocido a 800°C y 900 °C teniendo siempre presente que el factor microestructural que más influye en las pérdidas magnéticas, es el tamaño de grano. Otro punto de gran interés, es aquel del tiempo, en donde se pudo obtener un comportamiento favorable que se mantiene constante durante 30 minutos, es decir que a nivel industrial trae ventajas, ya que se puede aumentar la temperatura y disminuir tiempos para evitar tiempos ociosos.

La influencia de la textura cristalográfica en la disminución de pérdidas magnéticas no es preponderante ya que no se pudo verificar una



mejora sustancial en el Índice de Textura. Las pérdidas magnéticas, que son el eje de la utilización de estos aceros, disminuyen drásticamente con los tratamientos térmicos, llegando a bajar hasta un 80 % las pérdidas de un acero SAE 1008 sin tratamiento térmico, utilizado frecuentemente en Argentina para la fabricación de motores de baja potencia y de uso intermitente. El uso de mejores aceros en los núcleos magnéticos de estas máquinas eléctricas, permitiría reducir la cantidad de energía producida ya que el calor disipado sería menor al disminuir el calentamiento de los motores, disminuir el tamaño y peso del motor y mejorar su rendimiento.

## REFERENCIAS

- [1] Estadística del Institute Of Energy Economics, Japón.
- [2] Diario Clarin, Noviembre 2006/ I.N.D.E.C.
- [3] H. Tallone, D. Pisciolari, "Optimización de los tratamientos térmicos de los aceros de uso eléctrico de bajo carbono"; Trabajo Final IME – Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, 2008
- [4] C. Oldani, "Decarburization and grain growth kinetics during the annealing of electrical steels"; Scripta Materialia, Vol. 35, N° 11 (1996), p. 1253-1257
- [5] Fichas de Difracción de Rayos X -ASTM 6 – 0696
- [6] B. Cullity, "Elements of X-Ray diffraction"; 1978, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA.
- [7] F. Actis, C. Oldani, H. Moyano, G. Cohen, Anales Primer Workshop Argentino sobre Materiales Magnéticos y sus Aplicaciones, Córdoba, Argentina, 1995, p. 35-41
- [8] C. Oldani, P. Silvetti, "Microstructure and texture evolution during the annealing of a lamination steel"; Scripta Materialia, Vol. 43, N° 2 (2000), p. 129-134

## COMPUESTOS BASADOS EN POLICAPROLACTONA Y FIBRAS NATURALES: EFECTO DEL TAMAÑO Y CONTENIDO DE REFUERZO

Leandro N. Ludueña<sup>1</sup>

Directores: Analía Vazquez<sup>2</sup>, Vera A. Alvarez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INTEMA, División Polímeros - Universidad Nacional de Mar del Plata  
Juan B. Justo 4302 – 7600 Mar del Plata – Buenos Aires – Argentina

<sup>2</sup> Grupo de Materiales Compuestos y Polímeros- Universidad de Buenos Aires  
Las Heras 2214 – 1127 Buenos Aires – Argentina

### RESUMEN

*En este trabajo se estudió la influencia del tamaño y contenido del refuerzo sobre la morfología, el proceso de cristalización en el seno del material y las propiedades mecánicas de la policaprolactona (PCL). Con este fin se prepararon, mediante mezclado en fundido, compuestos de PCL con 5% y 15% en peso de fibras de algodón (macro), celulosa (micro) y nanocelulosa (nano). La PCL es un poliéster biodegradable, hidrofóbico y semicristalino que puede ser procesado con las mismas técnicas que los polímeros tradicionales. Las fibras de celulosa fueron obtenidas mediante tratamientos químicos aplicados a las fibras de algodón, mientras que las nano-fibras se obtuvieron de la hidrólisis ácida de las fibras de celulosa. Los distintos refuerzos, antes de la preparación de los compuestos, fueron caracterizados mediante difracción de Rayos x y análisis termogravimétrico. Las dimensiones de los mismos antes y después del procesamiento se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido. La estabilidad térmica de los compuestos PCL/fibra se estudió mediante análisis termogravimétrico. El proceso de cristalización isotérmica en el seno del material se estudió por medio de ensayos de calorimetría diferencial de barrido. También se analizó el proceso de transcristalización mediante microscopía óptica con luz polarizada. Por otro lado, se realizaron ensayos estáticos de tracción uniaxial, evaluando las propiedades mecánicas de los compuestos. Las fibras actuaron como agentes nucleantes acelerando el proceso de cristalización de la matriz. Las propiedades mecánicas fueron optimizadas con las fibras de celulosa debido a que estas presentaron la mayor relación de aspecto y la mejor compatibilidad matriz/fibra.*

### ABSTRACT

*This study was based on the influence of lignocellulosic filler and content on the morphology, crystallization behavior and mechanical properties of polycaprolactone. Composites with 5 and 15 wt % of cotton (macrofiller); cellulose (microfiller) and nanocellulose (nanofiller) were prepared by melt-mixing. It was determined that, whereas lower content of cotton and cellulose produced a decrease on crystallinity, nanocellulose did not affect it. The increase on fibers content decreased the crystallinity independently on the filler size. A clear reduction on the theoretical melting point, attributed to heterogeneous nucleation sites, took place for cotton and cellulose at lower filler content being remarkable for higher-scale filler. Induction and half-crystallization times diminished when fillers were incorporated but increased raising filler content; the effect was noteworthy for cellulose. All fillers enhanced the modulus but the optimal mechanical properties were reached with cellulose due to larger aspect ratio; all parameters affecting mechanical properties were also analyzed.*

## INTRODUCCIÓN

La utilización de fibras naturales como refuerzo de matrices poliméricas muestra un interés creciente. Estas fibras poseen buen comportamiento mecánico, son de bajo costo y sus características más relevante se basa en que provienen de recursos renovables y son biodegradables [1].

Las fibras naturales están compuestas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa, que es la responsable de las propiedades mecánicas de la fibra completa, está ordenada en forma de microfibras rodeadas de los otros dos componentes principales: hemicelulosa y lignina. La celulosa está conformada por dominios nano-cristalinos (ancho 5-30 nm, largo 20-60 nm) y regiones amorfas. Mediante una hidrólisis ácida controlada se puede separar ambas regiones conduciendo a dominios cristalinos con un módulo elástico cercano a los 150 GPa [2].

Los polímeros termoplásticos han sido muy utilizados como matrices de compuestos reforzados con fibras naturales [3]. Las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros semi-cristalinos dependen de la morfología y la estructura de los cristales y del grado de cristalización [4]. Las fibras pueden actuar como agentes de nucleación heterogénea cambiando la morfología y la cristalinidad de las regiones de interface. En la superficie de las fibras se puede observar una alta densidad de núcleos que forman una capa cristalina conocida como capa trans-cristalina (CTC) [5]. Varios parámetros pueden afectar este proceso (naturaleza, rugosidad y conductividad térmica de las fibras; tratamientos químicos, condiciones de procesamiento) [6-9]. En el caso de las fibras naturales no es posible aislar cada uno de ellos que, por lo tanto, actuarán simultáneamente dificultando cualquier predicción acerca del comportamiento de cristalización de estos materiales.

Más allá de las diferencias en el comportamiento de cristalización, se espera que las propiedades mecánicas de los compuestos de nanocelulosa sean las más elevadas debido a la alta rigidez y resistencia

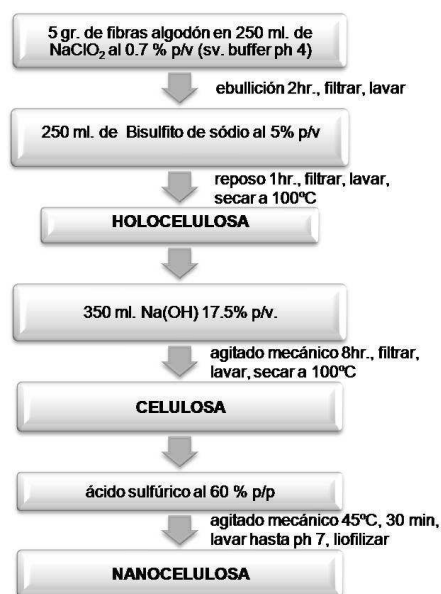
que presentan estas fibras [10] pero se debe tener en cuenta que los tratamientos químicos para la producción de esta nano-fibras pueden modificar su morfología y composición química afectando a dos de los parámetros determinantes del comportamiento mecánico: la compatibilidad química con la matriz y la relación de aspecto de las fibras. Por lo tanto, es de suma importancia analizar si el esfuerzo en la producción de estas nano-fibras es justificable.

De esta forma, el objetivo de este trabajo fue determinar la influencia del tamaño (macro - micro y nano-escala) y del contenido de refuerzo sobre el proceso de cristalización y las propiedades finales de bio-compuestos basados en policaprolactona.

## EXPERIMENTAL

### Materiales

Como matriz de los compuestos se utilizó Policaprolactona (PCL) Mn=80000, suministrada por Aldrich. Los refuerzos fueron: algodón (macro); celulosa (micro) y nanocelulosa (nano). En la Fig. 1 se muestran los pasos llevados a cabo para la obtención de cada refuerzo.



**Figura 1.** Pasos para la obtención de los diferentes refuerzos

### Preparación de los compuestos

Compuestos con 5 y 15 % en peso de cada fibra fueron preparados en un mezclador intensivo tipo Brabender (100°C; 150 rpm; 10 min) para luego obtener films de 0.5 mm de espesor por moldeo por compresión (prensa hidráulica calefaccionada, 100°C durante 10 min sin presión; 100°C durante 10 min a 50 kg/cm<sup>2</sup>, enfriamiento de las placas de la prensa con agua).

### Técnicas de caracterización

- Difracción de Rayos-X (DRX – difractómetro PW1710,  $\lambda = 0.154060$  nm,  $2\theta$  de 5 a 70° a 1°/min).
- Análisis Termogravimétrico (TGA - Shimadzu TGA-50, 25 a 1000 °C a 10 °C/min, atmósfera de nitrógeno).
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM - JEOL JSM-6460 LV; FE-SEM - SEIZZ SUPRA-25).
- Ensayos estáticos de tracción uniaxial (Instron 4467 - 50 mm/min, 65 %HR, 25°C).
- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC - Perkin Elmer 7 DSC, atmósfera de nitrógeno)
- Microscopía Óptica (Leica DM LB con placa calefactora Linkam THMS 600).

Los procesos de cristalización isotérmica en el seno del material (DSC) y de transcristalización (microscopía óptica) se estudiaron calentando el material a 100°C durante 10 min para luego enfriar rápidamente hasta la temperatura de cristalización manteniendo esta última durante 1 hr.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de las fibras

En la Tabla I se resumen los resultados de la caracterización experimental de las fibras.

**Tabla I.** Características experimentales de las fibras.

Fibra	$I_c$ (%)	$T_{pico(TGA)}$ (°C)	$l$ (μm)*	$d$ (μm)*	$l/d^*$	$I^{**}(\%)$	$d^{**}(\%)$	$l/d^{**}(\%)$	$l/d^{**}$
Algodón	65	349	$3870.0 \pm 1280.0$	$59.4 \pm 24.9$	65	↓ 89	↓ 14	↓ 87	8.5
Celulosa	74	349	$1191.3 \pm 554.7$	$9.1 \pm 3.0$	131	↓ 27	↓ 2	↓ 25	98.0
Nano-Celulosa	~100	315	$1.8 \pm 0.5$	$0.2 \pm 0.1$	9	↓ 16	↓ 5	↓ 12	7.9

\* Antes del procesamiento \*\* Luego del procesamiento

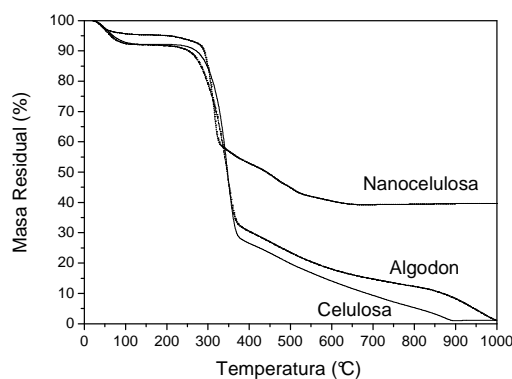
A partir de los patrones de DRX de las diferentes fibras se puede determinar el índice de cristalinidad mediante la siguiente ecuación [11]:

$$I_c = \frac{(I_{(002)} - I_{(am)})}{I_{(002)}} \times 100 \quad (1)$$

donde  $I_{(002)}$  es la intensidad del pico cercano a 26° (el cuál se separa en dos picos a 26° y 24° cuando la celulosa se transforma de celulosa I a celulosa II) representando al material cristalino y  $I_{(am)}$  es la intensidad del pico a cercano a 18° que representa la parte amorfa del material en las fibras celulósicas.

De la Tabla I se puede observar que los valores de  $I_c$  aumentan a medida que la escala del refuerzo disminuye. Esto puede deberse a la remoción de hemicelulosa durante la transformación algodón → celulosa y por la remoción de regiones amorfas en la preparación de nano-celulosa.

La estabilidad térmica de las diferentes fibras se estudió por TGA. Los resultados se muestran en la Figura 2.

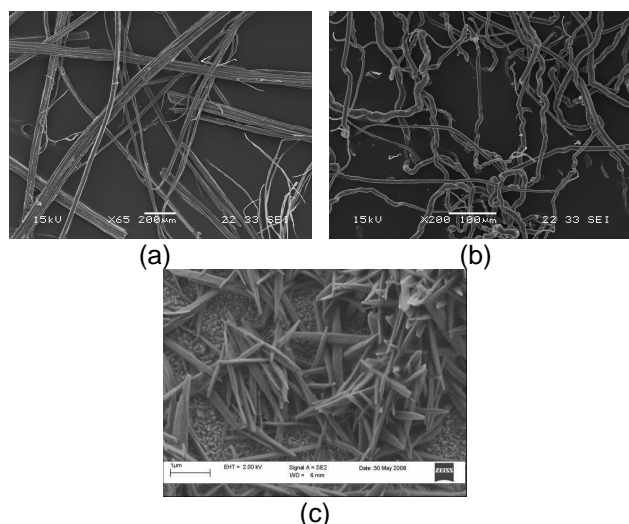


**Figura 2.** Termograma de TGA de los refuerzos

Se puede observar que la masa residual de las fibras de nano-celulosa a 100°C es la más alta, lo cuál puede ser consecuencia de la

introducción de grupos sulfato durante la hidrólisis con ácido sulfúrico, de los cuales se sospecha que actúan como agentes retardantes de llama [12]. En la Tabla I se resumen las temperaturas correspondientes a la máxima velocidad de pérdida de peso,  $T_{pico}$ , calculadas a partir de la derivada de las curvas de TGA (DTGA). No se observan diferencias entre algodón y celulosa ya que las fibras de algodón están compuestas en un 80-90 % por celulosa. Por otro lado, las fibras de nano-celulosa presentan menor estabilidad térmica; fenómeno que también fue observado por Petersson y col. [13], atribuyendo este resultado a la presencia de grupos sulfato.

En la Figura 3(a-c) se muestran las micrografías de SEM de las fibras antes de ser mezcladas.



**Figura 3.** Micrografías de SEM: (a) algodón; (b) celulosa; (c) nanocelulosa

Se realizó el análisis estadístico de las dimensiones de las fibras antes y después del procesamiento (Tabla I). Al analizar en forma descendente las columnas 4 y 5 de las Tabla I, se concluye que los tratamientos químicos para la obtención de celulosa tienen mayor efecto sobre el diámetro ( $\downarrow 85\%$ ) que sobre la longitud ( $\downarrow 69\%$ ) de las fibras de algodón, debido a la defibrilación de la estructura de las mismas, lo cual lleva a un incremento de la relación de aspecto ( $\uparrow 100\%$ ). En el caso de las fibras de nano-celulosa, se produjo un importante disminución de ambas dimensiones, longitud ( $\downarrow 100\%$ ) y diámetro ( $\downarrow 100\%$ ), provocando una disminución de la relación de aspecto de un 86% respecto a las fibras de algodón. Esto puede ser consecuencia de la remoción de celulosa amorfa durante la hidrólisis ácida. Analizando las dimensiones luego del procesamiento para cada tipo de fibra en particular, observamos que la longitud se ve más afectada que el diámetro como consecuencia de los esfuerzos de corte durante el procesamiento, reduciendo la relación de aspecto en cada caso.

### Caracterización de los compuestos

En la Tabla II se muestran los diferentes parámetros asociados a la estabilidad térmica y al comportamiento durante la cristalización isotérmica en el seno del material de la PCL y sus compuestos. Se puede observar que para bajos contenidos de fibras (5% en peso) la estabilidad térmica no se ve considerablemente afectada.

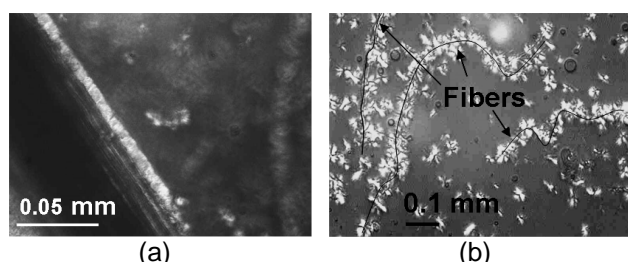
**Tabla II.** Características térmicas y parámetros de cristalización de los materiales compuestos

Material		$T_{pico}$ (TGA) (°C)	$X_{cr}$ (%) <sup>a</sup>	$T_m^0$ (°C) <sup>b</sup>	$t_i$ (s) <sup>c</sup> $\Delta T = 25^\circ C$	$t_{1/2}$ (s) <sup>d</sup> $\Delta T = 25^\circ C$	$n_{promedio}$ <sup>e</sup>	$E_a$ (kJ/mol) <sup>f</sup>
PCL		417	57	66	34	185	$2.9 \pm 0.3$	6.1
Algodón	5 % en peso	412	39	59	5	11	$2.7 \pm 0.2$	4.4
	15 % en peso	355   417	47	67	19	132	$3.1 \pm 0.1$	6.0
Celulosa	5 % en peso	412	41	60	11	13	$2.7 \pm 0.4$	4.3
	15 % en peso	354   419	55	67	20	94	$3.2 \pm 0.1$	6.1
Nano-celulosa	5 % en peso	412	54	65	23	73	$3.0 \pm 0.2$	5.7
	15 % en peso	308   414	49	67	23	82	$3.2 \pm 0.2$	6.0

<sup>a</sup>grado de cristalinidad; <sup>b</sup>temperatura de fusión de equilibrio termodinámico; <sup>c</sup>tiempo de inducción; <sup>d</sup>tiempo de cristalización media; <sup>e</sup>exponente de Avrami; <sup>f</sup>energía de activación

Para el caso de los compuestos con 15% en peso de fibras, se observan dos picos de degradación, uno cercano a la temperatura de degradación de la matriz y otro a temperaturas más bajas que, comparando con los valores de la Tabla I, se puede relacionar con la degradación térmica de cada tipo de fibra en particular.

El grado de cristalinidad de la matriz disminuye al incorporar un 5% en peso de fibras de algodón y celulosa pero este efecto es menos notorio para las de nano-celulosa y para mayores cantidades de refuerzo. El punto de fusión de equilibrio termodinámico, el tiempo de inducción y el tiempo de cristalización media siguieron la misma tendencia. Existen dos fenómenos que pueden estar compitiendo dependiendo del porcentaje en peso de fibra, la compatibilidad matriz/fibra, la rugosidad superficial y área expuesta del refuerzo, el contenido de lignina y hemicelulosa y las propiedades mecánicas de las fibras. Por un lado, las fibras pueden actuar como sitios de nucleación heterogénea favoreciendo el inicio del crecimiento de los cristales formando una capa cristalina en la superficie de las fibras denominada "capa transcristalina" [5-9]. En la Figura 4 se observa que este fenómeno estuvo presente para las fibras de algodón y celulosa (no se pudo observar para las de nano-celulosa por la necesidad de mayor magnificación).



**Figura 4.** Fenómeno de transcristalización sobre las fibras de: (a) algodón; (b) celulosa

Este hecho disminuiría la temperatura de fusión de equilibrio termodinámico, debido a la diferencia en la morfología de los cristales, como así también produciría una disminución en los tiempos de inducción, de cristalización

media y consecuentemente el grado de cristalinidad debido a la presencia de un mayor número de núcleos cristalinos que pueden inhibir el crecimiento esferulítico. Mayores contenidos de fibras o fibras de área expuesta muy alta pueden provocar que el número de núcleos total sea menor debido al contacto fibra/fibra disminuyendo el efecto de nucleación haciendo menos notorio el aumento de la velocidad de cristalización y la disminución de la cristalinidad.

En la Tabla III se puede observar el cambio porcentual en las propiedades mecánicas respecto a la matriz pura, cuyas propiedades fueron  $330 \pm 12$  MPa para el módulo de Young ( $E$ ),  $19 \pm 5$  MPa para la resistencia a la tracción ( $\sigma$ ) y  $897 \pm 48$  % para la elongación a la rotura ( $\epsilon$ ).

**Tabla III.** Cambio en las propiedades mecánicas los compuestos respecto a la PCL

PCL + % en peso		$E$ (%)	$\sigma$ (%)	$\epsilon$ (%)
Algodón	5	↑ 29.6	↓ 14.5	↓ 92.7
	15	↑ 47.9	↓ 25.4	↓ 79.0
Celulosa	5	↑ 29.1	↑ 0.2	↓ 36.2
	15	↑ 50.7	↑ 2.3	↓ 54.3
Nano-celulosa	5	↑ 20.1	↓ 7.5	↓ 21.2
	15	↑ 23.3	↓ 36.2	↓ 57.1

$$P(\%) = \frac{P_c - P_m}{P_m} \cdot 100 \quad (\text{donde } P \text{ está relacionado con la propiedad analizada})$$

De la Tabla III se puede concluir que para el mismo contenido de refuerzo, los compuestos de celulosa presentan las mayores propiedades mecánicas. Se hubiese esperado un mejor comportamiento con las fibras de nano-celulosa debido a las altas propiedades mecánicas que presentan estas fibras, tal como fue encontrado por otros autores [10]. Aún así, las propiedades mecánicas finales de los compuestos dependen principalmente del grado de

dispersión del refuerzo en la matriz, de la compatibilidad química matriz/refuerzo y de la relación de aspecto de las fibras. De las micrografías de SEM no se observaron grandes cambios en la dispersión del refuerzo en función del tamaño del mismo. Por otro lado, se realizaron ensayos de absorción de humedad y se pudo ver que si bien todas las fibras llegan al equilibrio al mismo tiempo (45 horas), el contenido de humedad de equilibrio fue de 25, 30 y 55% para las fibras de celulosa, algodón y nanocelulosa respectivamente, lo cual se puede asociar al incremento del grado de hidrofobicidad. Cabe destacar que las propiedades mecánicas, en orden creciente, presentan la tendencia opuesta y considerando que la matriz utilizada es hidrofóbica, se puede concluir que una de las razones para esta tendencia es la mejora de la compatibilidad matriz/refuerzo para el caso de las fibras de celulosa. La otra característica de las fibras responsable del comportamiento mecánico es la relación de aspecto. De la Tabla I se puede observar que la relación de aspecto de las fibras de celulosa es considerablemente mayor que en los otros casos, lo cual puede generar una transferencia de carga más efectiva. Estos dos fenómenos son predominantes frente a las mayores propiedades mecánicas que tendrían las fibras de nano-celulosa, lo cual lleva a compuestos con un comportamiento mecánico diferente al esperado.

## CONCLUSIONES

La utilización de fibras naturales de gran rigidez y resistencia para la preparación de materiales compuestos de matriz polimérica puede no asegurar una mejora en las propiedades mecánicas del material final. Se deben tener en cuenta también otros aspectos tales como la compatibilidad matriz/refuerzo y la relación de aspecto de las fibras para que el esfuerzo en la preparación de la fibra de mejores propiedades mecánicas no sea en vano. Actualmente se está trabajando en las condiciones de obtención de las fibras de nanocelulosa (tiempo y temperatura de hidrólisis ácida) para incrementar la relación de aspecto y se están realizando tratamientos

químicos a las fibras para mejorar su compatibilidad química con la PCL.

## REFERENCIAS

- [1] R. Wu, X. Wang, F. Li, H. Li and Y. Wang, "Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid"; *Bioresource Technology*, Vol. 100 (2009), p. 2569–2574.
- [2] T. Nishino, "Green Composites: Polymer Composites and the environment"; 2000, CRC Press LLC.
- [3] A. Bledzki and J. Gassan, "Composites reinforced with cellulose based fibres"; *Progress in Polymer Science*, Vol.24,(1999), p. 221.
- [4] C. Wang and C. Liu, "Transcrystallization of polypropylene composites: nucleating ability of fibres"; *Polymer*, Vol. 40 (1999), p. 289-298.
- [5] S. Son, Y. Lee and S. Im, "Transcrystalline morphology and mechanical properties in polypropylene composites containing cellulose treated with sodium hydroxide and cellulose"; *Journal of Materials Science*, Vol. 35 (2000), p. 5767–5778.
- [6] D. Gray and J. Guillet, "Open tubular columns for studies on polymer stationary phases by gas chromatography"; *Journal of Polymer Science: Polymer Letters*, Vol. 12 (1974), p. 231-235.
- [7] C. Wang and C. Liu, "Transcrystallization of polypropylene composites: nucleating ability of fibres"; *Polymer*, Vol. 40 (1999), p. 289–298.
- [8] Y. Cai, J. Petermann and H. Wittich, "Transcrystallization in fiber reinforced isotactic polypropylene composites in a temperature gradient"; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 65 (1997), p. 67–75.
- [9] S. Son, Y. Lee and S. Im, "Transcrystalline morphology and mechanical properties in polypropylene composites containing cellulose treated with sodium hydroxide and cellulose"; *Journal of Material Science*, Vol. 35 (2000), p. 5767–5778.
- [10] Y. Chen, C. Liu, P. Chang, X. Cao and D. Anderson, "Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: Effect of hydrolysis time"; *Carbohydrate Polymers*, Vol. 76 (2009), p. 607–615.
- [11] L. Mwaikambo and M. Ansell, "Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization"; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84 (2002), p. 2222-2234.



- [12] M. Roman and W. Winter, "Effect of sulfate groups from sulfuric acid previous termhydrolysisnext term on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose"; Biomacromolecules, Vol. 50 (2004), p. 1671–1677.
- [13] L. Petersson and K. Oksman, "Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement"; Composites Science and Technology, Vol. 66 (2006), p. 2187–2219

### **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a la ANPCyT, el CONICET y la UNMdP por el soporte financiero.