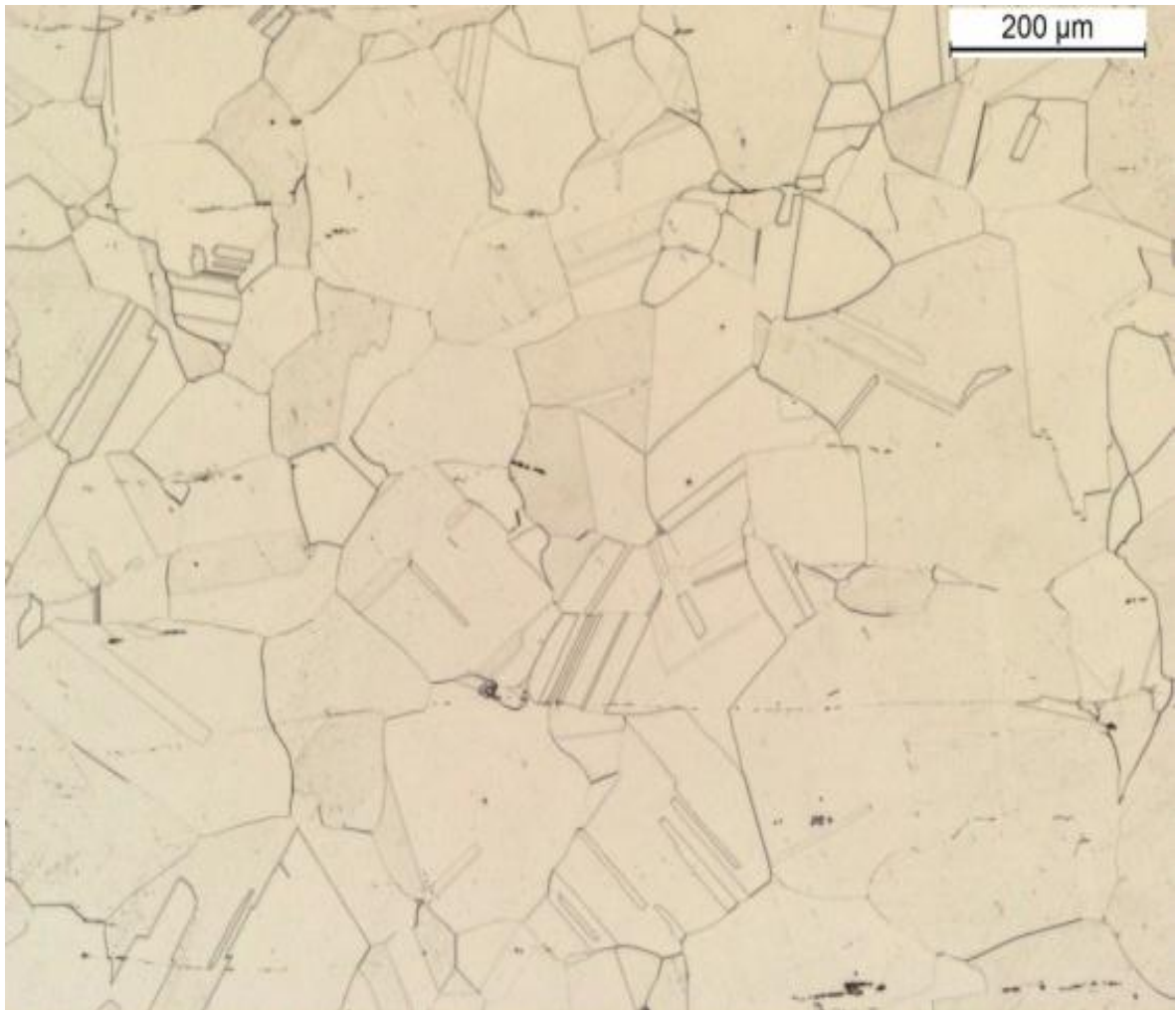


Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES



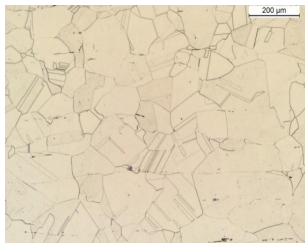


Imagen de Portada:

Microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de una aleación Alloy 625 solubilizada a 1150°C y TT envejecimiento a 650°C durante 16 h..

“Efecto de los tratamientos térmicos en la microestructura y propiedades de la aleación alloy 625”.

M. Angulo; A. López; R. Rodríguez; B. Calleja; T. Guraya.

Editor

R. Moreno. *Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Madrid. España.*

Secretaría

Anna Muesmann. *SOCIEMAT. Madrid. España.*

Junta Directiva de SOCIEMAT

Presidente:

Juan José de Damborenea González

Vicepresidente:

Rodrigo Moreno Botella

Secretaria:

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

Tesorera:

Anna M^a Muesmann Torres

Presidente Saliente:

Paloma Fernández Sánchez

Vocales:

M^a Victoria Biezma Moraleda

Jose Ygnacio Pastor Caño

M^a Teresa Pérez Prado

José Luis Plaza Canga-Argüelles

Daniel Sola Martínez

URL: <http://sociemat.es>

Correo electrónico: info@sociemat.es / sociemat1996@gmail.com

Tel.: 618 170 493

Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT

Entidad inscrita en el R^o Nacional de Asociaciones del

Ministerio del Interior, Grupo 1, Sección 1, Número Nacional 161428

ÍNDICE

Tratamientos de silanización y medida de propiedades de superficies de Al_2O_{24} para su posterior adhesión a otros materiales.	
A. Valea; B. González; M.L. González	63
Relación temperatura de proceso-propiedades en uniones FSW de aleaciones de aluminio.	
E. Arruti; E. Aldanondo; J. Sarasa; A. Echeverria; E. Lacoste; D. Coupard	67
Alternativa para mejorar la conductividad eléctrica superficial de materiales compuestos reduciendo peso y conservando la superficie aerodinámica.	
L. Sánchez; B. López	71
Efecto de los tratamientos térmicos en la microestructura y propiedades de la aleación Alloy 625.	
M. Angulo; A. López; R. Rodriguez; B. Calleja; T. Guraya	75
Síntesis hidrotermal asistida por microondas y deposición electroforética del compuesto óxido de manganeso/grafeno en electrodos para supercondensadores.	
J. A. Argüello; J. C. Fariñas; A. Cerpa; R. Moreno	79

EDITORIAL

Estimados colegas:

Me complace anunciaros la salida de un nuevo número de la revista Material-ES. En este número salen algunos de los últimos trabajos presentados en el anterior Congreso Nacional de Materiales celebrado en Gijón en 2016. Durante estos primeros meses de andadura parece que la revista ha recibido una buena acogida en distintos ámbitos. Es el momento de pedir os una participación activa con el envío de nuevos trabajos. Como ya anunciábamos en previas comunicaciones la publicación en Material-ES puede servir para ordenar trabajos preliminares de estudiantes de TFG, TFM y comienzos de doctorado con la ventaja de no estar sujetos a las restricciones derivadas del copyright existente en otras revistas. De esta forma, os animamos a presentar trabajos en nuestra revista que luego pueden ser completados para su publicación en revistas indexadas o especializadas. En cualquier caso os queremos agradecer la favorable acogida que le habéis dispensado a la revista y asegurarnos que seguiremos intentando mejorar los contenidos y mantener su continuidad mientras se asegure el envío de trabajos.

Rodrigo Moreno
Editor

EDITORIAL

Estimados socios:

Me complace anunciaros la salida de un nuevo número de la revista Material-ES. En este número salen algunos de los últimos trabajos presentados en el anterior Congreso Nacional de Materiales celebrado en Gijón en 2016. Durante estos primeros meses de andadura parece que la revista ha recibido una buena acogida en distintos ámbitos. Es el momento de pedir os una participación activa con el envío de nuevos trabajos. Como ya anunciábamos en previas comunicaciones la publicación en Material-ES puede servir para ordenar trabajos preliminares de estudiantes de TFG, TFM y comienzos de doctorado con la ventaja de no estar sujetos a las restricciones derivadas del copyright existente en otras revistas. De esta forma, os animamos a presentar trabajos en nuestra revista que luego pueden ser completados para su publicación en revistas indexadas o especializadas. En cualquier caso os queremos agradecer la favorable acogida que le habéis dispensado a la revista y asegurarnos que seguiremos intentando mejorar los contenidos y mantener su continuidad mientras se asegure el envío de trabajos.

Rodrigo Moreno
Editor

TRATAMIENTOS DE SILANIZACIÓN Y MEDIDA DE PROPIEDADES DE SUPERFICIES DE Al2024 PARA SU POSTERIOR ADHESIÓN A OTROS MATERIALES

A.Valea; B. González; M.L. González

Escuela de Ingeniería de Bilbao. Dpto. Ingeniería Química y Medio Ambiente UPV-EHU.
(Pº Rafael Moreno Pitxitxi,3)(48013-BILBAO). angel.valea@ehu.es

Resumen: En este trabajo se van a estudiar un amplio abanico de diferentes compuestos del tipo silano para la preparación superficial de Al2024 y de polipropileno (PP), que posteriormente van a unirse mediante dos tipos de adhesivos: un adhesivo estructural bicomponente DP8005 y un adhesivo film de doble cara RP45 (por el interés que puede tener para operaciones de montaje rápido). Los compuestos que se utilizarán para el tratamiento superficial son tipo silano. Los tratamientos tipo no silano se presentan en otro trabajo (1) de los mismos autores, por lo que ambos se complementan entre sí y sirven de base para un tercer trabajo en el que se discute el diseño experimental de medida de propiedades mecánicas (3).

Palabras Clave: Tratamientos superficiales, silanos, silanoles, silanización de superficies, caracterización de superficies

1.- INTRODUCCION: LA UNION CON ADHESIVOS

Los tres métodos de montaje más importantes son los mecánicos, con tornillos, pernos y remaches; los térmicos, con soldadura fuerte y blanda y los químicos, con adhesivos. Las uniones con adhesivos proporcionan una serie de ventajas como son, la distribución uniforme de las tensiones, la posibilidad de seleccionar y combinar diferentes tipos de materiales y además, proporcionan uniones selladas y mejoran el aspecto del producto. Entre las limitaciones se incluyen el tiempo para alcanzar la resistencia adecuada y la necesidad de preparar adecuadamente las superficies. La preparación de las superficies se puede llevar a cabo mediante métodos físicos o químicos.

En este trabajo se han investigado un amplio abanico de tratamientos superficiales químicos, sobre dos tipos de materiales aluminio y polipropileno, incompatibles entre sí y que se pretende pegarlos con un adhesivo para fabricar materiales compuestos tipo FML. Los agentes químicos utilizados los hemos clasificado en dos grandes grupos: los agentes no silano, que han sido objeto de otro trabajo (1) y los agentes silano que son objeto de este estudio. En otro trabajo (3) se han pegado ambos materiales utilizando diferentes tipos de adhesivos para analizar el efecto que tienen los diferentes tratamientos superficiales químicos realizados sobre la adhesión entre el Aluminio y el PP.

2.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Se ha utilizado chapa Al2024-T3, 1.0 mm Cobrealtok24-T3, 2000x1000 sumin. ALU-STOCK y rollo de PP-homopolímero Goodfellow, película de espesor 0.27 mm de 650x1000 mm.

Los agentes químicos tipo silano utilizados en este trabajo han sido: Viniltrimetilsilano (VTMSi) Trietoxisilano (TRIETSi), Dimetildiclorosilano (DMDClSi), y 1,2-bis (trietoxisilil)etano, suministrados todos ellos por Gel-est Cymit Química, S.L.

Equipos y Maquinaria: Espectrofotometría Infrarroja por Transformada Fourier (FTIR) Perkin Elmer Spectrum Two; Espectrofotometría Infrarroja por Transformada Fourier (FTIR) Perkin Elmer Spectrum 1000 (célula líquida); Reflectancia Total Atenuada (ATR) Specac Golden Gate; Baño de ultrasonidos Selecta; Rugosímetro electrónico TR200, Time Group Co.; Microscopía electrónica de Barrido (SEM) Jeol 5510; Sputter Balzec con oblea de Au/Pd para plasma de metalización; Goniómetro para medida de ángulos de contacto OCA-15 Dataphysics.

2.1.- Procedimiento Operativo

Se han cortado las muestras de aluminio y de polipropileno a las dimensiones adecuadas para realizar posteriormente(3) los ensayos en tracción de las probetas Al/PP. Las muestras cortadas de PP se han limpiado con una disolución acuosa de tensioactivo y las de Al, tras un desengrasado con acetona, se les ha sometido a “tratamiento mecánico común” (1,2). Tras la preparación previa inicial, las placas de Al se someterán a los tratamientos químicos con agentes de silanización. En el esquema de la figura 1 se representa de forma general la reacción de injerto superficial de

estos grupos de baja energía superficial que se espera que ocurra durante los diferentes tratamientos.

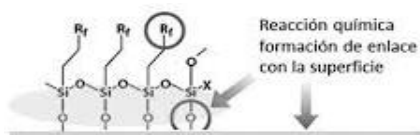


Figura 1: Esquema general del injerto de los grupos silano en la superficie del aluminio

El objeto de estos tratamientos de silanización es rebajar la energía superficial del Aluminio, por ello no se han realizado sobre el PP que ya tiene una tensión superficial baja (29-30 mN/m).

Se han preparado 4 series de probetas de Al2O3 (de 8 placas cada una) a las que se ha sometido a diferentes tratamientos de silanización mediante la hidrólisis de los silanos durante tiempos superiores a 30 min:

SERIE 2: Al2024 (8 placas de Al tratadas con viniltrimetoxisilano.

SERIE 3: Al2O3 (8 placas de Al tratadas con trietoxisilano).

SERIE 4: Al2024 (8 placas de Al tratadas con Dimetilclorosilano.

SERIE 5: Al2O3 (8 placas de Al tratadas con el dipodal 1,2- bis(trietoxisilil)etano.

Se han secado con aire caliente en una estufa a 120 °C/45 min. y guardado en bolsas herméticas.

Se ha procedido a realizar las medidas de rugosidad y los ángulos de contacto que forman cuatro líquidos test sobre las superficies tratadas de aluminio y las del polipropileno. Se han registrado los espectros FTIR superficiales de todas las muestras antes y después de los tratamientos.

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- Rugosidad y tensión superficial crítica.

En la tabla 1 se reflejan los resultados medios obtenidos para la rugosidad de las superficies de aluminio tratadas con los diferentes agentes de silanización. Se observa que los valores de rugosidad (Ra) han resultado ser ligeramente superiores a 0,2 μm en todos los casos, siendo las superficie tratadas con VTMSi y el BISTRIETSi las que presentan una mayor rugosidad superficial.

Tabla 1: Resultados de la rugosidad y tensión superficial crítica de las superficies de Al determinados por el método de Zisman

Agente silanización	VTMSi	DMDCSi	TRIETSi	BISTRIETSi
Ra(Ar/At)	0,2-06	0,2-0,3	0,2-0,4	0,2-0,6
γ_c (mN/m)	22-23	25-27	28-29	32-34

Se han medido los ángulos de contacto que forman gotas (2μL) de cuatro líquidos test (mezclas de etilenglicol/agua) sobre la superficie de las muestras tratadas. Con estos valores y utilizando el método de Zisman (figura 2) se han determinado las tensiones superficiales críticas γ_c de las diferentes superficies de aluminio tratadas.

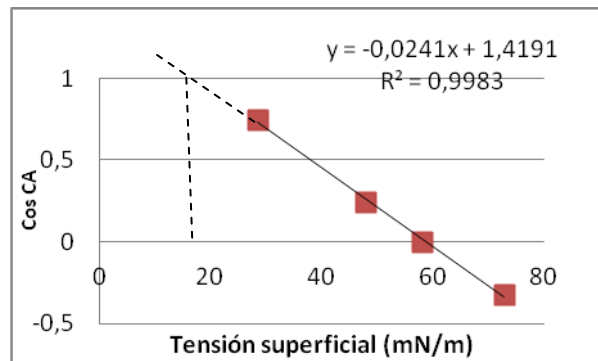


Figura 2: Ejemplo de utilización del método de Zisman para determinar la tensión superficial crítica de una de las muestras de aluminio tratadas.

En la tabla 1 se reflejan los resultados de la tensión superficial crítica de las superficies de Al tratadas con los agentes de silanización y puede concluirse que todos los agentes de silanización ensayados reducen la tensión superficial del Al2O3, como cabía esperar, pero lo hacen en diferente cuantía. Si se analizan, de forma conjunta los valores de rugosidad superficial y de tensión superficial crítica, puede deducirse que la superficie de Al tratada con VTMSi presenta la tensión superficial más pequeña (θ mayor) y la mayor rugosidad, lo que sería compatible con el modelo de Cassie-Baxter para superficies hidrofóbicas (figura 3)

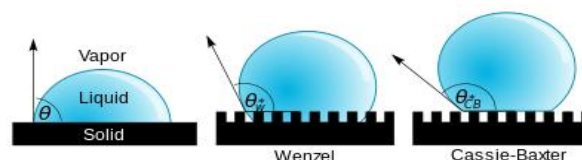


Figura 3: Ilustración de los modelos de Wenzel y de Cassie-Baxter sobre la influencia de la rugosidad sobre el ángulo de contacto.

La superficie tratada con BISTRIETSi presenta una rugosidad similar a la tratada con VTMSi, sin embargo, al tener tres grupos etoxo más polares la superficie resultante será algo más hidrofílica. Compatible con el modelo de Wenzel.

4.2.- Resultados espectrofotometría FTIR del tratamiento de silanización sobre Al2O3.

En los espectros FTIR (figura 4) de las superficies de aluminio tratadas con los diferentes compuestos de silano aparecen las bandas: 2963 cm^{-1} ; 1264 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} y 820 cm^{-1} asociadas a enlaces -CH-; Si-O; Al-O- y -Si-C- respectivamente, que parecen ser coherentes con la reacción de injerto sobre la superficie

de Al2024, que ha ocurrido, por ejemplo, durante el tratamiento con viniltrimetoxisilano, según se indica en el esquema de la figura 5.

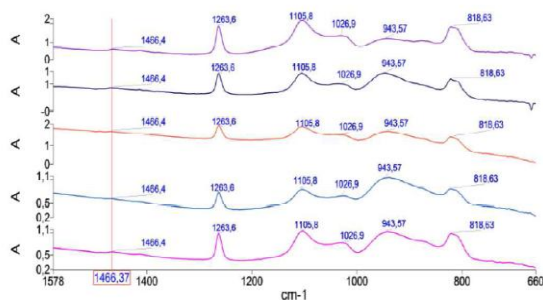


Figura 4: Espectros FTIR de las superficies de las placas de aluminio después de los diferentes tratamientos de silanización

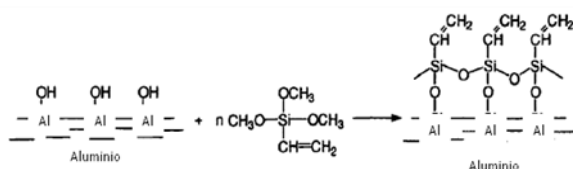


Figura 5: Esquema de la reacción de injerto sobre la superficie del aluminio cuando se trata con viniltrimetoxisilano.

4.3.- Energías Superficiales según modelo de Owens

A modo de ejemplo, en la figura 6, se representa uno de los casos de utilización del modelo de Owens para determinar la energía libre superficial a través de la medida de los ángulos de contacto que forman varios líquidos test sobre dichas superficies. A continuación se reflejan, en la tabla 2, algunos de los valores de las energías libres superficiales de las diferentes superficies de Al sometidos a los tratamientos de silanización, determinados por este procedimiento.

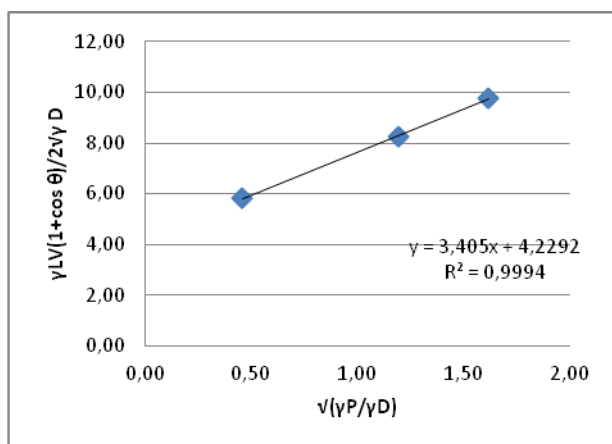


Figura 6: Ejemplo de una gráfica que representa la ecuación de Owens para determinar la energía superficial (SFT) y sus componentes polar y dispersiva.

Se observa que, en todos los tratamientos de silanización disminuye el valor de la SFT, pero en cuanto a la contribución de ambas componentes polar y dispersiva, se observa una disminución importante en la contribución polar, excepto en el tratamiento con el BISTRIETSi debido, como antes se ha mencionado a las presencia de los grupos etoxo.

Tabla 2: Valores SFT y las componentes dispersiva y polar determinadas por modelo de Owens

Tratamiento	γ^d (mN/m)	γ^p (mN/m)	SFT(mN/m)
Mecánico	47,07	6,34	53,41
VTMSi	21,75	0,90	22,65
DMDCISi	24,78	0,86	25,65
TRITSi	29,86	0,42	30,29
BISTRIETSi	30,47	5,30	35,77

4.4.- Resultados SEM de las probetas de Al2024 tratadas por los diferentes agentes de silanización

En la Figura 7 se ve una micrografía SEM del Al2024 tratado solamente mediante el Tratamiento mecánico común. En la Figura 8 se recoge una micrografía SEM del Al2024 tratado mediante el tratamiento mecánico común y posteriormente mediante el agente de silanización 1,2 bis (trietoxisilil)etano (BISTRIETSi):

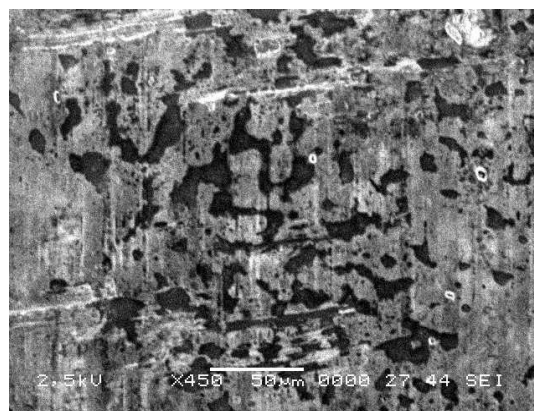


Figura 7.- Micrografía Al2024 (tratam. mecánico)

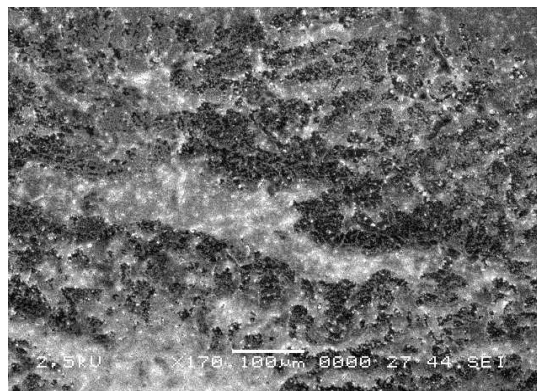


Figura 8.-micro Al2024 silanizado con (BISTRIETSi)

En la Figura 9 se ve una micrografía SEM del PP-Goodfellow sin tratar. Como ya se indicó no se consideró necesario hacer tratamientos de silanización que contribuyan a hacer hidrofóbico el sustrato de PP ya que el PP-Goodfellow se considera suficientemente hidrofóbico.

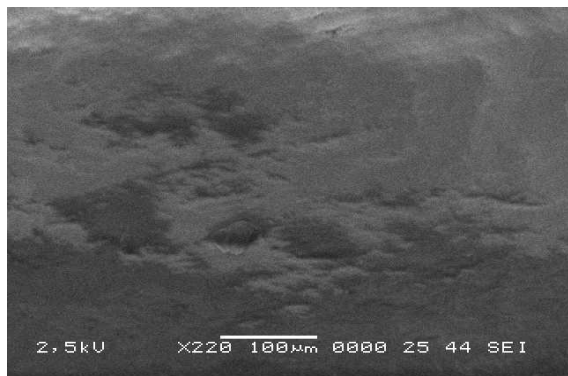


Figura 9 .- micrografía SEM del PP sin tratar

* El siguiente apartado del que debemos ocuparnos es el diseño de las uniones adhesivas entre los diferentes adherentes (Al2024 y el PP-Goodfellow), tratados cada uno con agentes químicos superficiales, del tipo silano en este trabajo y del tipo no silano en el trabajo (1) de los mismos autores y dos adhesivos distintos DP8005 (un adhesivo estructural bicomponente del tipo acrílico) y un adhesivo de doble cara RP45, que se encuentra en el trabajo (3) de estos autores.

5.- CONCLUSIONES

1.-Mediante la operación de desengrasado, seguida de lo que se ha denominado “tratamiento mecánico común”, es posible obtener una superficie sobre el Al2024 suficientemente homogénea y con la rugosidad requerida para llevar a cabo tratamientos superficiales de silanización (u otros) conducentes a mejorar la adhesión con materiales de baja energía superficial (como PP-homopolímero).

2.- La preparación superficial del PP-homopolímero puede limitarse a la limpieza superficial ya que la rugosidad es la adecuada.

3.- El tratamiento de silanización exige la transformación previa de los reactivos silano en silanoles. El estudio cinético previo de esta reacción, de hidrólisis con alcohol a pH=4, indica que debe permitirse la transformación durante, al menos, 30 min. para alcanzar una concentración de silanoles adecuada. La espectroscopía FTIR demuestra que los silanoles se logran fijar sobre las superficies del adherente Al y esta conclusión se corrobora a través de las micrografías SEM.

4.- Los valores de rugosidad obtenidos tras los tratamientos de silanización han resultado ser ligeramente superiores a $0,2 \mu\text{m}$ en todos los casos, siendo las superficies tratadas con VTMSi y el 1,2-BISTRIETSi las que presentan una mayor rugosidad superficial.

5. Si se analizan, de forma conjunta los valores de rugosidad superficial y de tensión superficial crítica, puede deducirse que la superficie de Al tratada con VTMSi presenta la tensión superficial más pequeña 22 mN/m (θ mayor) y la mayor rugosidad, lo que sería compatible con el modelo de Cassie-Baxter para superficies hidrofóbicas. Este valor de la tensión superficial es inferior a la del PP, luego es poco compatible.

6.- La superficie tratada con BISTRIETSi presenta una rugosidad similar a la tratada con VTMSi, sin embargo, al tener tres grupos etoxi más polares la superficie resultante será algo más hidrofílica, compatible con el modelo de Wenzel. En este caso la tensión superficial 32 mN/m al ser ligeramente superior a la del PP la hace más compatible

7.- Todos los tratamientos de silanización disminuyen el valor de la SFT, pero en cuanto a la contribución de ambas componentes polar y dispersiva, se observa una disminución importante en la contribución polar, excepto en el tratamiento con el BISTRIETSi debido, como antes se ha mencionado a la presencia de los grupos etoxi.

6.- AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la ayuda económica para la realización del trabajo a través del proyecto del MINECO-2013 (MAT- 2013-47031-C2-1-R) titulado “*Estudio de la adherencia en laminados híbridos Aluminio-polipropileno fibra de vidrio*”.

7.- BIBLIOGRAFIA

- [1] Valea, A., González, B.; González, M.L.; “Tratamientos químicos superficiales por maleinización, fosfatación, ataque nítrico-microondas, imprimación y con metacrilato de glicidilo sobre láminas de Al2024 para mejorar la unión con materiales de baja energía superficial” Proceed. Actas XIV CNMAT(2016).
- [2] Valea, A.; González, M.L.; “Modificación interfacial de aluminio-polipropileno para preparar laminados”. Proceed. Actas XIV CNMAT(2016).
- [3] Valea, A.; González, M.L.; “Estudio de la conducta de diferentes uniones adhesivas entre filmes de polipropileno y Al2024 tratados superficialmente”. Proceed. Actas XIV CNMAT (2016).

RELACIÓN TEMPERATURA DE PROCESO-PROPIEDADES EN UNIONES FSW DE ALEACIONES DE ALUMINIO

***Ekaitz Arruti¹, Egoitz Aldanondo¹, Julen Sarasa¹, Alberto Echeverria¹,
Eric Lacoste², Dominique Coupard²***

¹ IK4 LORTEK, Arranomendia Kalea 4A, 20240 Ordizia (Spain), earruti@lortek.es

² Université Bordeaux – Institut de Mécanique et d'Ingénierie, Bordeaux, France

Resumen: La tecnología de soldeo por fricción-agitación (FSW), es un proceso de unión termomecánico donde los materiales a soldar son procesados en estado sólido. Esta naturaleza particular del proceso, es la que marca la principal diferencia respecto a otras técnicas de soldeo por fusión, proporcionando propiedades muy específicas a las uniones. Sin embargo la temperatura de procesamiento del material puede tener efectos importantes en las propiedades finales. Por consiguiente, es muy importante controlar dicha temperatura y el primer paso para ello es desarrollar un sistema de control capaz de medir y registrar la temperatura en un proceso continuo de FSW. En este trabajo se presenta un sistema de control de temperatura inalámbrico, basado en una herramienta instrumentada con termopares y la transmisión de datos por radiofrecuencia. Se han realizado uniones FSW a tope en aleaciones de aluminio AA2024-T3 y AA6082-T6, utilizando diferentes parámetros de soldeo y las temperaturas obtenidas han sido monitorizadas. Se ha examinado la calidad de las uniones mediante un análisis microestructural y de este modo, se ha establecido la relación entre los parámetros de soldeo, temperaturas de procesamiento y propiedades de las uniones FSW.

Palabras clave: Soldadura por fricción-agitación, sistema de control de temperatura, AA2024-T3, fusión incipiente.

1. INTRODUCCIÓN

En cuanto a métodos de control, el control de posición y el control de fuerza han sido los principales métodos empleados en la mayoría de las aplicaciones y desarrollos llevados a cabo por la tecnología FSW. De este modo las máquinas y sistemas FSW estándar ofrecen la posibilidad de trabajar en métodos de control. Sin embargo los parámetros de soldeo que son controlados bajo dichos modos de funcionamiento normalmente no incluyen las temperaturas alcanzadas en los materiales procesados y por lo tanto es difícil de garantizar temperaturas constantes y adecuadas en algunas aplicaciones. Para ciertas aplicaciones críticas es muy importante controlar la temperatura de procesamiento ya que las propiedades de la unión dependerán de las temperaturas alcanzadas [1, 2].

Mantener las temperaturas de procesamiento dentro de un cierto rango es muy importante desde un punto de vista de estabilidad del proceso. Esto hace que el método de control de temperatura de FSW sea un modo de control de gran interés para un gran número de aplicaciones [3-8].

Por lo tanto, es muy importante desarrollar un sistema de medición de temperatura preciso, robusto y fiable para los procesos FSW que pueda ser utilizado para la monitorización de temperaturas o para el control del proceso si se implementa en el control de las máquinas FSW en lazo cerrado.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este trabajo se ha desarrollado un sistema de medición y monitorización de temperaturas y se ha utilizado para realizar varias pruebas FSW en aleaciones

de aluminio. Los detalles sobre el sistema y las pruebas se resumen a continuación:

Desarrollo del sistema de monitorización de temperatura (T^{ra})

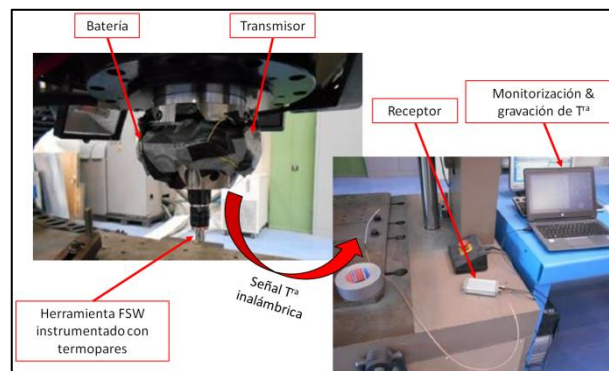


Figura 1: sistema de monitorización de temperatura inalámbrico acoplado a la máquina de FSW I-STIR PDS4 en IK4 LORTEK.

En la Figura 1 se muestra el sistema de monitorización de temperaturas desarrollado para el proceso FSW y acoplado a la máquina de LORTEK. El sistema se basa en una herramienta de FSW instrumentada con termopares, incorporados en los agujeros hechos por electroerosión. Estos termopares están conectados a un transmisor que a su vez es alimentado por una batería y que transmite los datos de temperatura mediante una señal inalámbrica. Todos estos elementos giran junto al cabezal de FSW. La señal de temperatura inalámbrica es capturada por un receptor estacionario situado en la bancada de la máquina y conectado a un software que registra, monitoriza y graba las temperaturas medidas por los termopares. El receptor ofrece la posibilidad de obtener los datos de temperatura mediante una señal de

salida analógica ($\pm 10V$) que puede ser implementado en otros sistemas de monitorización, lazos de control, etc.

Pruebas FSW

Tabla 1: condiciones de soldeo FSW para las pruebas de medición de temperatura realizadas.

Aleación de aluminio	ω (rpm)	Velocidad de soldeo (ipm)	Fuerza axial (lbf)
AA2024-T3	500	10	2100
	1000		2000
	1500		1900
AA6082-T6	500	10	1800
		12	1800
	1000	10	1100
			1200
			1500
			1000

Con el sistema de medición de temperaturas incorporado a la máquina, se realizaron pruebas FSW utilizando chapas de las aleaciones de aluminio AA2024-T3 y AA6082-T6 de 3 mm de espesor con diferentes parámetros de soldadura, tal y como se muestra en la Tabla 1. Para ello se empleó una herramienta de pin cilíndrico roscado ($\varnothing_{pin} = 4 \text{ mm}$ - $L_{pin} = 2,8 \text{ mm}$) y hombro liso ($\varnothing_H = 12 \text{ mm}$), instrumentada con termopares del tipo K. Se obtuvieron soldaduras a tope con penetración completa y libre de defectos para todas las condiciones de soldeo resumidas en la Tabla 1. Se registraron tanto las temperaturas, como los principales parámetros de proceso en todas las pruebas FSW, utilizando el sistema de medición de temperaturas y el controlador de la máquina respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el gráfico representado en la Figura 2, se pueden observar los principales parámetros de soldadura y las temperaturas adquiridas en función del tiempo. La temperatura comienza a aumentar a medida que la herramienta penetra en el material a una velocidad constante, pero el incremento más importante se produce cuando el hombro de la herramienta contacta con la superficie del material al final de la etapa de penetración. Este aumento de temperatura es coincidente con el aumento de la fuerza axial y el par de torsión. Después de la fase de penetración y tras un corto tiempo de mantenimiento, se da lugar a la fase de avance donde la temperatura, la fuerza axial y el par son constantes, sugiriendo que el proceso FSW es estable.

Tanto en la Figura 3, como en la Figura 4 se muestra una comparación de las temperaturas obtenidas en las pruebas FSW llevadas a cabo a diferentes velocidades de rotación para las aleaciones AA2024-T3 y AA6082-T6 respectivamente. Se puede apreciar como para ambas aleaciones, una mayor velocidad de rotación da como resultado una temperatura de procesamiento más alta. Se midieron diferencias de temperatura de $\approx 70^\circ\text{C}$,

mediante el incremento de la velocidad de rotación de 500 a 1500 rpm en el caso de la aleación AA2024-T3.

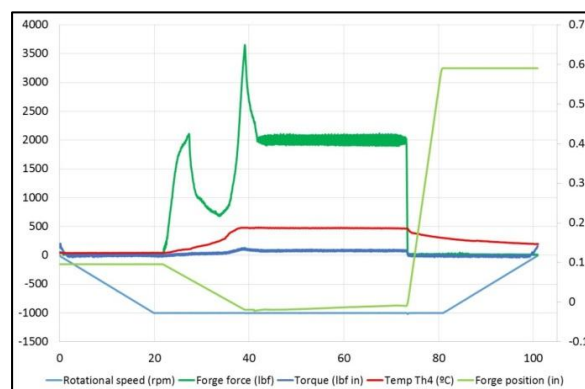


Figura 2: evolución de parámetros de proceso en una prueba FSW con la aleación AA2024-T3 a 1000 rpm, 10 ipm y 2000 lbf.

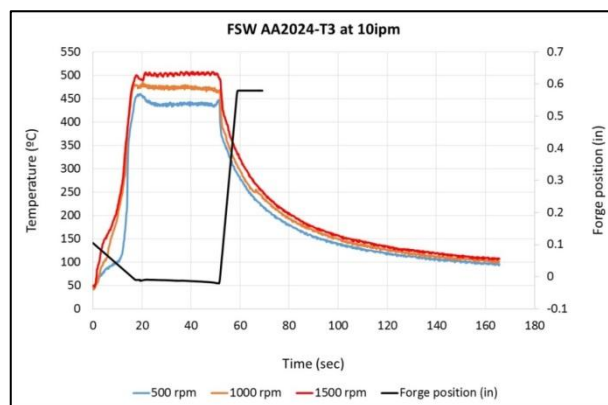


Figura 3: comparación de la evolución de T^{ra} en las pruebas FSW con la aleación AA2024-T3 a 10 ipm y diferentes velocidades de rotación.

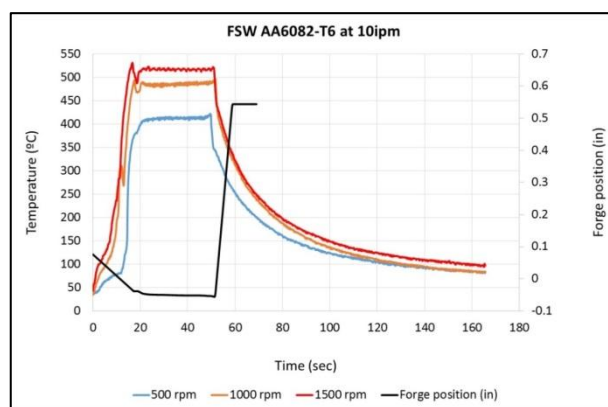


Figura 4: comparación de la evolución de T^{ra} en las pruebas FSW con la aleación AA6082-T6 a 10 ipm y diferentes velocidades de rotación.

En el caso de la aleación AA6082-T6 se observó que esta diferencia era de $\approx 100^\circ\text{C}$. También es interesante que para la aleación AA6082-T6, las temperaturas obtenidas utilizando las mismas velocidades de rotación y de soldeo sean generalmente superiores a las de la aleación AA2024-T3, excepto las temperaturas obtenidas a baja velocidad de rotación (500 rpm). Esta

discrepancia se puede observar en el gráfico mostrado en la Figura 5, donde se representan los valores de temperatura máxima registrados para cada prueba FSW.

Una vez más se puede observar que las velocidades de rotación más altas producen temperaturas de procesamiento más altas. Se midieron temperaturas máximas de 531 °C en FSW de AA6082-T6 usando una velocidad de rotación de 1500 rpm; mientras que para la aleación AA2024-T3 se midió un valor máximo de 507 °C con condiciones FSW equivalentes.

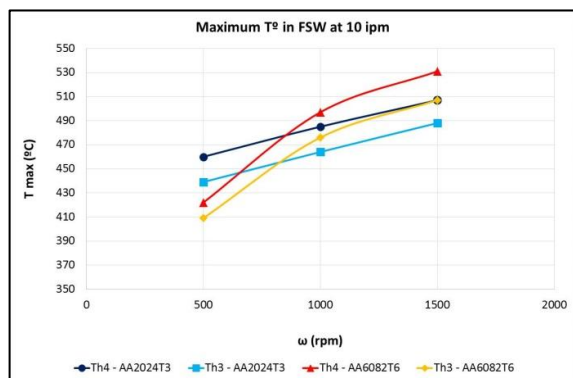


Figura 5: valores máximos de T^{ra} medidos en las pruebas FSW realizadas con las aleaciones AA2024-T3 y AA6082-T6, a diferentes velocidades de rotación.

Las temperaturas máximas obtenidas durante el procesamiento FSW pueden acarrear consecuencias muy importantes en las propiedades microestructurales y mecánicas de las uniones FSW, especialmente en aleaciones de aluminio que son sensibles a los procesos termo-mecánicos, como la aleación AA2024-T3. En la Figura 6 se muestran las temperaturas máximas obtenidas en las pruebas FSW realizadas con esta aleación, a 10 ipm de velocidad de soldeo y a diferentes velocidades de rotación. En ella se puede observar como la prueba realizada a 1500 rpm produce una temperatura máxima de 507 °C, la cual está dentro del rango de temperatura donde sucede el comportamiento de fusión incipiente de la aleación AA2024-T3, identificado por Xu *et al.* en las pruebas de CDB [9]. Por lo tanto el procesamiento FSW a velocidades de rotación elevadas podría producir fenómenos de fusión incipiente en la microestructura de las soldaduras.

Se llevó a cabo un análisis microestructural de las uniones FSW de AA2024-T3, producidas bajo los parámetros de soldeo indicados en la Figura 7 y en la Figura 8. En estas imágenes se muestran las secciones transversales de muestras producidas a 500 rpm y 1.500 rpm, respectivamente. En ambos casos se pudieron identificar las zonas microestructurales típicas de uniones FSW (*Stir Zone*, *TMAZ*...). Se observó una *Stir Zone* recristalizada más ancha en la muestra realizada a 500 rpm, probablemente debido a un efecto de “pegado” del material a la herramienta FSW (*sticking effect*) más prominente a velocidades de rotación relativamente bajas. La característica microestructural más relevante se localizó en la región cercana a la superficie, en la muestra producida a 1500 rpm tal y como se muestra en

la Figura 8. Se observaron fases en forma de línea, alineadas paralelamente a la superficie en la misma dirección que las tensiones de cizallamiento producidas por la herramienta FSW durante el procesamiento.

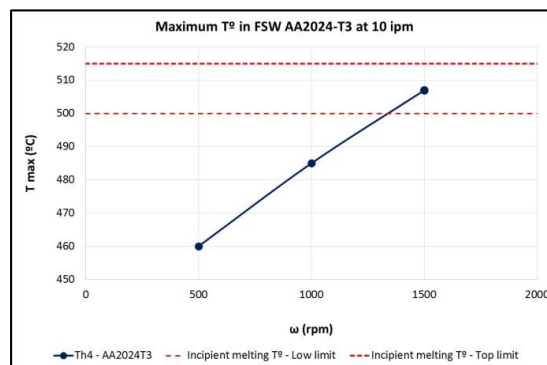


Figura 6: valores máximos de T^{ra} medidos en pruebas FSW realizadas con la aleación AA2024-T3 a diferentes velocidades de rotación y el rango de temperatura de fusión incipiente de la aleación AA2024-T3 [9].

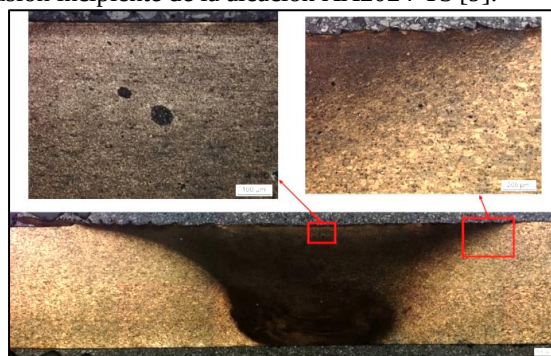


Figura 7: análisis microestructural de una prueba FSW realizada con AA2024-T3 a 500 rpm, 10 ipm y 2100 lbf.

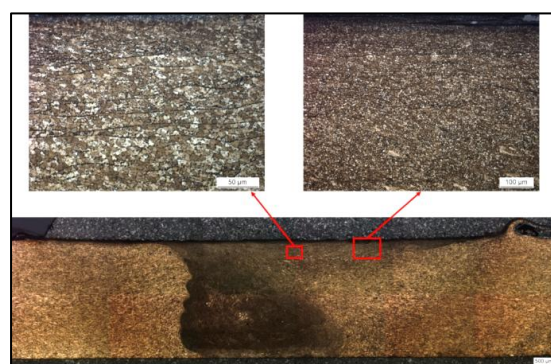


Figura 8: análisis microes. de la prueba FSW realizada con AA2024-T3 a 1500 rpm, 10 ipm y 1900 lbf.

Con el fin de entender mejor la naturaleza de estas fases alineadas, las muestras fueron analizadas mediante observaciones SEM (microscopía electrónica de barrido) y análisis EDS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X). En la Figura 9 se resumen las imágenes SEM de las fases en forma de línea obtenidas por electrones retrodispersados. El contraste brillante de estas fases alineadas indica una alta concentración de elementos de alto número atómico en estas regiones. Esto se confirma con los datos de EDS obtenidos, con el fin de investigar la composición química local de las

fases en forma de línea, los cuales se muestran en la Figura 10 y la Figura 11. En el punto A se midió una cantidad de 2,6% de Cu, que es representativa del metal base (Figura 10), mientras que en el punto B se midió una cantidad de 16,3% de Cu correspondiente a las fases alineadas (Figura 11). Por lo tanto, estas concentraciones de soluto localizado, junto con el rápido calentamiento que se produce en el procesamiento FSW y el hecho de que se evita la disolución de las fases ricas en elementos de Cu, podrían ser los responsables de la caída de la temperatura eutéctica local, produciendo efectos de fusiones localizadas en las regiones cercanas a la superficie de soldadura donde se generan las temperaturas máximas.

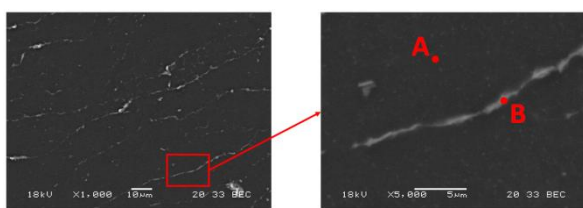


Figura 9: imágenes SEM de la región cercana a la superficie en la muestra de FSW realizada con aleación AA2024-T3 a 1500 rpm, 10 ipm y 1900 lbf.

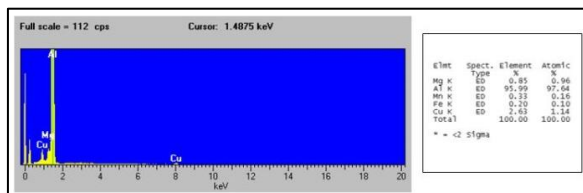


Figura 10: análisis EDS del punto A de la Figura 9.

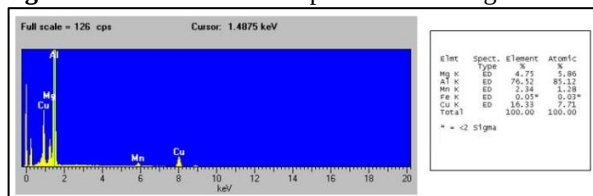


Figura 11: análisis EDS del punto B de la Figura 9.

4. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se desarrolló un sistema de medición de temperaturas para el proceso FSW y se realizaron pruebas FSW para investigar la relación entre las condiciones de procesamiento, las temperaturas producidas y las propiedades de las soldaduras. Se pudieron obtener las siguientes conclusiones:

- Se desarrolló un sistema de medición de temperatura preciso, robusto y fiable basado en herramientas FSW instrumentadas y la transmisión de datos de temperatura inalámbrica.
- El principal aumento de temperatura en los procesos FSW, así como el aumento de la fuerza axial y el par, se producen cuando el hombro de la herramienta contacta con los materiales a soldar.
- Se encontraron las siguientes principales relaciones entre los parámetros FSW y temperaturas medidas:

- A mayor velocidad de rotación, mayor temperatura de procesamiento.
- A mayor fuerza axial, mayor temperatura de procesamiento.
- A mayor velocidad de soldeo, menor temperatura de procesamiento.
- Las temperaturas máximas registradas en FSW de la aleación AA2024-T3 a altas velocidades de rotación (1500 rpm) están dentro del rango donde el fenómeno de fusión incipiente puede ocurrir en dicha aleación.
- Mediante los análisis microestructurales realizados por microscopía óptica, observación SEM y análisis EDS, se pudieron observar fases en forma de línea, alineadas paralelamente a la superficie e inducidas por el fenómeno de fusión incipiente en soldaduras FSW producidas a altas velocidades de rotación.

5. REFERENCIAS

- [1] A. Fehrenbacher et al., "Effect of tool-interface temperature on weld quality and quality improvements through temperature control in Friction Stir Welding", *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2014, 71, 165-179.
- [2] A. Fehrenbacher et al., "Weld temperature effects during Friction Stir Welding of dissimilar aluminium alloys 6061-T6 and 7075-T6", *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2014, 71, 643-652.
- [3] L. Cederquist et al., "Cascade control of the Friction Stir Welding process to seal canisters for spend nuclear fuel", *Control Engineering Practice*, 2012, 20, (1), 35-48.
- [4] L. Cederquist, "Friction Stir Welding of cooper canisters using power and temperature feedback", PhD thesis, Lund University, Lund, 2011.
- [5] J. De Backer et al., "Thermoelectric method for temperature measurement in Friction Stir Welding", *Science and Technology of Welding and Joining*, 2013, Vol. 18, Nº 7, 558-565.
- [6] J. De Backer et al., "Temperature control of robotic Friction Stir welding using the thermoelectric effect", *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2014, 70, 375-383.
- [7] K. Ross et al., "Development and implementation of a robust temperature control algorithm for Friction Stir Welding", in *Proc. 9th International Symposium on Friction Stir Welding*, 2012, Huntsville, USA.
- [8] K. Ross et al., "Advances in temperature control for FSP", *Friction Stir Welding and Processing VII in Proc. TMS 142nd Annual meeting & exhibition*, 2013, San Antonio, USA.
- [9] X.J. Xu et al., "Improvement in strength of 2024 Al alloy by enhanced solution treatment", *Key Engineering Materials*, 2005, Vols. 297-300, pp 2362-2367.

ALTERNATIVA PARA MEJORAR LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA SUPERFICIAL DE MATERIALES COMPUESTOS REDUCIENDO PESO Y CONSERVANDO LA SUPERFICIE AERODINÁMICA

L. Sánchez¹, B. López¹

¹FIDAMC, laura.sanchez@fidamc.es

Resumen: Los materiales compuestos presentan buenas propiedades mecánicas y alta rigidez específica, haciendo que estos materiales sean idóneos para estructuras con altos requerimientos, en detrimento del metal. Al sustituir metales por materiales compuestos, hay que considerar la pérdida de algunas propiedades inherentes a los metales. Un ejemplo es la conductividad eléctrica, que es necesario mantener para permitir la descarga de electricidad estática, la protección a fenómenos electromagnéticos o la toma de tierra de equipos. Actualmente, la mejora de la conductividad superficial se consigue mediante la adición de mallas o láminas metálicas implementadas en los laminados de material compuesto. La implementación se hace por métodos manuales, resultando ser trabajos costosos y lentos. En el trabajo se propone una solución automatizada, con posibilidad de industrialización e incorporación a los procesos de fabricación actuales, que permite depositar una capa metálica del espesor deseado y que proporciona ahorros de peso superiores al 50% [1].

Palabras clave: conductividad eléctrica, protección a impacto de rayo, material compuesto, metalización.

1. INTRODUCCIÓN.

El uso que materiales compuestos se ha incrementado notablemente en los últimos años, principalmente en el sector transporte: tanto en ingeniería naval, como en el sector automóvil, ferrocarril, energía eólica o sector aeronáutico, en detrimento de los metales.

La ventaja de incluir materiales compuestos se debe principalmente a las propiedades intrínsecas del material: sus excelentes propiedades mecánicas y su alta rigidez específica, que conllevan una reducción notable de peso, comparada con los mismos elementos fabricados en metal, lo que hace a estos materiales idóneos para la fabricación de estructuras con altos requerimientos y con limitaciones de peso.

El avance de la industria ha provocado un aumento del uso de combustible, lo que ha llevado a un encarecimiento del mismo y a numerosas normativas para la regulación de emisiones. Por esta necesidad el sector transporte, se ha visto obligado a reducir su consumo, y una de las líneas en las que se ha focalizado para conseguirlo es en la reducción de peso de algunos componentes de los vehículos. Esto se ha conseguido principalmente desarrollando en material compuesto estructuras que anteriormente eran metálicas. Debido a este cambio de mentalidad industrial, se han obtenido reducciones grandes de peso a similares propiedades mecánicas, lo que ha llevado a una mayor participación de los materiales compuestos en todo tipo de estructuras. Por contra, los materiales compuestos tienen mayor resistividad eléctrica que los metales, y para algunas aplicaciones es necesario mejorar su conductividad eléctrica.

Las nuevas aplicaciones y usos de los materiales compuestos han determinado la necesidad de que el

material compuesto conduzca para que sea capaz de evacuar corrientes procedentes de equipos, de cargas electrostáticas o de fenómenos electromagnéticos.

En este proyecto se han estudiado diferentes formas de mejorar el comportamiento eléctrico de los materiales compuestos, añadiendo elementos conductores de bajo peso a las estructuras y dotándolas de la conductividad suficiente según los requerimientos necesarios en cada situación.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal del proyecto es la mejora de propiedades eléctricas del material compuesto, dotándole de la conductividad suficiente para permitir la descarga de electricidad electrostática, conseguir la toma de tierra de equipos eléctricos y sistemas y la protección ante fenómenos electromagnéticos como puede ser un impacto de rayo o la caída de cables de alta tensión.

En el proyecto también se ha tenido en cuenta, que, respecto a las soluciones actuales, la mejora conlleve reducción del peso global de la estructura, reducción de costes, automatización del proceso de fabricación y repetitividad del mismo.

3. ESCENARIO.

Uno de los requerimientos más exigentes para la conductividad eléctrica en materiales compuestos, es la protección frente a los efectos directos de un impacto de rayo en un avión comercial. El proyecto se ha dimensionado para solventar este fenómeno para zona de impacto tipo 2A, como puede ser la evacuación de un impacto de rayo en un estabilizador horizontal. Este escenario conlleva la necesidad de que la solución

propuesta sea aplicable a superficies grandes, con diferentes geometrías, con acabados superficiales aerodinámicos y compatibles con las imprimaciones y pinturas de necesaria aplicación en las capas exteriores de la aeronave. Los resultados obtenidos son extrapolables a cualquier situación similar en otro tipo de vehículos, o situaciones de menor necesidad de evacuación eléctrica, como por ejemplo tomas de tierra de equipos eléctricos.

El proyecto se ha centrado en el estudio del aumento de conductividad eléctrica en el material compuesto más utilizado en el sector aeronáutico: matriz de resina epoxi termoestable y refuerzo con fibras de carbono. Para la mejora de esta propiedad se hizo un estudio del estado del arte de la tecnología, y se analizaron en detalle las soluciones más prometedoras: incorporación de partículas conductoras en la matriz del compuesto, recubrimientos superficiales con nanomateriales y recubrimientos metálicos por diferentes métodos de aplicación. Tras varias fases de estudio, los mejores resultados se obtuvieron para los recubrimientos superficiales con materiales metálicos.

Se hicieron pruebas con dos procesos de metalización de superficies: proyección térmica y evaporación térmica. Con la primera se obtuvieron muy buenos resultados en cuanto a la mejora de conductividad eléctrica, pero no se cumplían los requisitos de reducción de peso y acabados aerodinámicos de pieza, por lo que la segunda opción, deposición superficial por evaporación térmica, fue la que finalmente se desarrolló con mayor profundidad.

El proceso de evaporación térmica con materiales, es algo muy común en sectores como la decoración o recubrimiento para mejoras de propiedades a desgaste sobre vidrios y metales, pero hasta el momento la utilización de esta técnica sobre sustrato de material compuesto no se había contemplado, siendo éste el objeto del proyecto.

4.- EXPERIMENTAL.

La deposición por evaporación térmica en vacío consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material de deposición. Este vapor se condensa sobre la superficie fría del sustrato y de las paredes de la cámara de vacío hasta cubrir toda la superficie en forma de lámina delgada [2].

Durante el proceso de evaporación son varios los parámetros que se tienen que tener en cuenta, pero el principal es la naturaleza del sustrato y del material de deposición. En este estudio se muestran todos los análisis previos realizados para caracterizar la superficie de deposición y poder determinar mejor los parámetros correctos para llevar a cabo una evaporación térmica estable y repetitiva con el metal de aporte seleccionado.

Primeramente se realizaron pruebas de limpieza del sustrato con el fin de dejar una superficie limpia de

desmoldeantes y suciedad del recorte. En los ensayos se comprobó si los agentes de limpieza alteraban la naturaleza del sustrato de material compuesto de alguna forma que pudiera afectar a la generación de la capa delgada por el proceso de evaporación térmica. Se realizaron estudios limpiando con los productos comunes en estos casos (alcoholes, acetonas, jabones, etc.) y por baño de ultrasonidos. Todos los estudios realizados determinaron que la limpieza era necesaria, pero el método empleado era independiente de los resultados de la evaporación, por lo que en adelante se continuó limpiando la superficie a metalizar, con el procedimiento habitual de limpieza de superficies de material epoxi: limpieza con acetona.

Posteriormente se hicieron los estudios necesarios para caracterizar el sustrato sin recubrir. Los ensayos que se llevaron a cabo fueron de dureza, rugosidad y ángulo de contacto. Con estos datos se pudieron determinar algunos de los parámetros para la evaporación. El resto de parámetros se seleccionaron bajo la experiencia adquirida para otros sustratos y se fueron poniendo a punto experimentalmente. Principalmente las variables más significativas del proceso son el tiempo de exposición y la velocidad de evaporación.

Optimizados estos parámetros se tuvieron los primeros paneles para ensayo de impacto de rayo, ensayo principal para determinar la validez experimental del proceso. En la Figura 1, se puede observar el primer panel con la dimensión suficiente para ser ensayado a impacto de rayo.



Figura 1. Primeras pruebas de metalización de cobre por evaporación térmica sobre material compuesto.

Este panel fue ensayado a impacto de rayo para comprobar experimentalmente la fiabilidad del proceso. El panel tras el impacto se muestra en la Figura 2. El resultado obtenido fue satisfactorio, dado que el impacto produjo daños similares a los que se obtienen con los sistemas de protección actual, por lo que se validó el proceso de metalización como solución alternativa de mejora de conductividad eléctrica superficial en materiales compuestos expuestos a descargas electromagnéticas.

Tras los primeros ensayos, el principal problema encontrado, fue la baja adhesión entre la capa metálica

y el sustrato de material compuesto, por lo que los siguientes estudios se centraron principalmente en mejorar este punto. En la Figura 3 se muestran los resultados de un ensayo de adhesión sobre un panel metalizado. Todos los ensayos fueron realizados bajo las mismas condiciones y bajo la norma ISO 2409:1994.

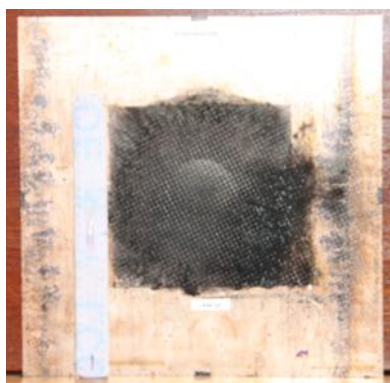


Figura 2. Panel impactado en ensayo de impacto de rayo con intensidad 2A.



Figura 3. Panel ensayado a adhesión bajo la norma ISO 2409:1994 sin mejora superficial.

Para subsanar este problema, se llevaron a cabo dos estudios en paralelo:

- La activación superficial del sustrato mediante un bombardeo iónico previo o efectuado durante la metalización para mejorar los enlaces obtenidos entre el sustrato y la capa metálica mejorando la adhesión global.
- La aplicación durante el mismo proceso de evaporación de una capa extra fina previa a la metalización de un material con buena compatibilidad al sustrato y al metal de deposición. Este material de aporte actúa como anclaje de la capa de metalización sobre el sustrato mejorando la adhesión del conjunto.

Con ambas soluciones se tuvieron resultados válidos para ser aplicados como se puede observar en la Figura 4.

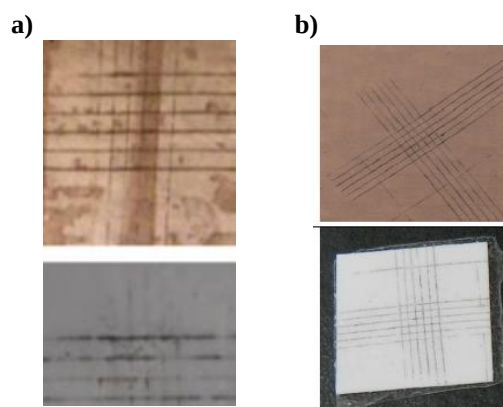


Figura 4. Paneles ensayados a adhesión bajo la norma ISO 2409:1994 con mejora superficial: a) bombardeo iónico; b) capa de anclaje.

Otro factor a tener en cuenta, es la optimización del espesor de la capa metálica, con el fin de obtener la protección necesaria con el mínimo peso. Los primeros ensayos se realizaron con 1 o 2 micras para facilitar el proceso, pero experimentalmente se comprobó que era necesario aumentar el recubrimiento para tener resultados similares en paneles metalizados y en paneles protegidos con los métodos actuales. Fueron numerosos ensayos los que se realizaron hasta determinar el espesor óptimo. Inicialmente se probaron valores entre 1 y 10 micras. Con los resultados obtenidos en los ensayos de impacto de rayo, que se pueden ver en la Figura 5, se determinó el mínimo espesor que proporcionaba una protección similar a la malla de cobre preimpregnada de 72g/m² que se tomó como referencia.

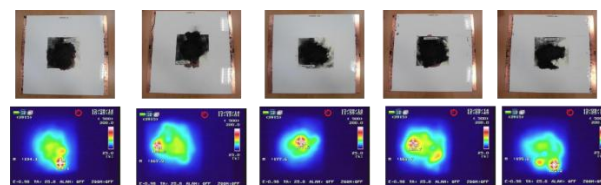


Figura 5. Paneles ensayados a impacto de rayo en zona 2A con diferentes espesores de recubrimiento.

Posteriormente, se hicieron baterías de paneles con similares condiciones para comprobar la repetitividad del proceso. Todos los ensayos se realizaron con paneles pintados con imprimaciones y pinturas aeronáuticas con el fin de comparar con la situación real, y comprobando la compatibilidad entre el metal depositado y las imprimaciones y pinturas. En este caso no hubo problemas de compatibilidades.

En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos para ensayo de impacto de rayo y la termografía del impacto de una de las baterías de paneles realizados con las mismas características y ensayados en las mismas condiciones.

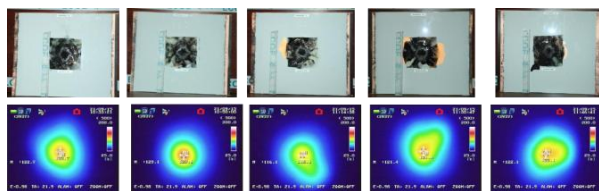


Figura 6. Paneles ensayados impacto de rayo en zona 2A y termografía del momento del impacto.

Por último se realizó una caracterización completa del conjunto con las dos soluciones aportadas para conseguir la adhesión, en los que se estudiaron el envejecimiento, la corrosión entre sustrato y capa metálica, estabilidad térmica, conductividad eléctrica, rugosidad final, etc. De todos los ensayos se obtuvieron resultados satisfactorios, validando tanto la aplicación como las soluciones de mejora de adhesión.

También se analizó la posibilidad de aplicar la solución a paneles de mayores dimensiones y con cierta curvatura. Los resultados fueron buenos, viendo una posibilidad de escalar industrialmente el método estudiado. En la Figura 7, se muestra el demostrador fabricado con curvatura y mayor dimensión [3].



Figura 7. Demostrador curvo con gran dimensión.

5.- CONCLUSIONES.

En el proyecto se ha desarrollado un método para la mejora de conductividad eléctrica de materiales compuestos, basado en la metalización superficial del componente. La metalización se logra por evaporación térmica del metal en cámara de vacío, y la condensación de este vapor sobre el sustrato de material compuesto.

Los resultados obtenidos son muy satisfactorios, lográndose una protección contra impacto de rayo similar a la de las soluciones empleadas actualmente, y pudiendo extrapolarlo a situaciones con menor requerimiento eléctrico, como puede ser la evacuación de corrientes producidas en equipos eléctricos.

La solución desarrollada en este proyecto reduce el peso respecto a la solución actual en al menos un 50% y es un proceso automatizable. El proceso de evaporación y deposición tiene un tiempo estimado entre 3 y 10 minutos, dependiendo del metal empleado y el espesor final depositado. Por tanto, el proceso automatizado permite una gran reducción del tiempo de fabricación, ya que se elimina la tarea de incluir manualmente la malla o lámina metálica para mejora de conductividad que se realiza en la situación actual.

En contraposición, la aplicación del proceso a grandes superficies, como puede ser un revestimiento de ala o de fuselaje, requiere de una cámara de medio vacío de grandes dimensiones. Esto supone una fuerte inversión inicial que puede no hacerlo rentable para series cortas. Durante el servicio, el mantenimiento de esta cámara también puede suponer un gasto importante. Igualmente, al aumentar el tamaño de la cámara, se incrementa el porcentaje de metal depositado en las paredes de la cámara, y por tanto desperdiciado. Este es un efecto a considerar en el diseño de la cámara y posición del componente para reducir al máximo las pérdidas de material.

También hay que destacar la capacidad del método para depositar el metal sobre cualquier superficie, tanto plana como con curvatura suave.

Por último reseñar la posibilidad de personalizar la capa metálica necesaria para cada caso, tanto en espesor como en mezcla de materiales, lo que permite reducir al mínimo el coste de material utilizado y el peso final del elemento.

6.- REFERENCIAS

- [1] [1] Nogueroles, P., López, B., Sánchez, L. "Method for increasing the electrical conductivity of a composite part surface", Patente 16382228.1-1373.
- [2] Albella J.M., "Evaporación térmica en vacío", <http://www.icmm.csic.es/fis/espa/evaporacion.html>.
- [3] Sánchez L., López B., "Final report and applicability"

EFFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA ALEACIÓN ALLOY 625

M. Angulo¹, A. López², R. Rodríguez², B. Calleja², T. Guraya¹

¹eMERG – Escuela de Ingeniería de Bilbao, Pº Rafael Moreno Pitxitxi, 3. 48013 Bilbao.
teresa.guraya@ehu.eus

²Tubacex Innovación, A.I.E. – Astondo bidea, Edificio 612, Parque Científico y Tecnológico de Bizkaia, 48160 Derio.

Resumen: La aleación Alloy 625 es conocida por sus excelentes propiedades mecánicas y de corrosión. Las fases endurecedoras γ' y γ'' contribuyen a una mejora adicional de la resistencia mecánica. En este trabajo se ha estudiado la formación de estas fases vía tratamientos térmicos. Se ha analizado la microestructura generada tras los tratamientos térmicos, así como las propiedades mecánicas y la resistencia a corrosión del material.

Palabras clave: Alloy 625, tratamientos térmicos, endurecimiento por precipitación.

1.- INTRODUCCIÓN

La aleación Alloy 625 es una aleación base níquel que combina buena fabricabilidad, alta resistencia a la corrosión y excelente resistencia mecánica hasta alta temperatura debido al alto contenido de elementos aleantes en su composición [1,2].

Este material, fue concebido como una aleación endurecida por solución sólida debido a su contenido en cromo y molibdeno, aun así, se ha probado que es sensible al endurecimiento por precipitación de fases secundarias y carburos tras largas exposiciones a temperaturas en el rango de 550-750 °C [1, 3] Las fases secundarias γ' y γ'' , tienen un gran impacto en las propiedades mecánicas del material [1].

Además, se ha comprobado que el Alloy 625 es sensible a pequeños cambios en la composición de sus aleantes y que la temperatura y tiempo de permanencia de los tratamientos de solubilización y envejecimiento pueden causar efectos opuestos en las propiedades del material. [1, 4].

En este contexto, se emprende este proyecto con el objetivo de incrementar las características mecánicas de la aleación base níquel Alloy 625, y de este modo, conseguir un producto de mejores prestaciones. Para ello, se estudiarán en detalle las posibilidades de endurecimiento del material vía tratamientos térmicos que provoquen la precipitación de fases endurecedoras. Los tratamientos que se propongan a su vez, no deberán disminuir la resistencia a la corrosión del material.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Material y tratamientos térmicos

El material de partida es una barra laminada en caliente de Alloy 625 tratada térmicamente mediante un solubilizado a 1010 °C durante 1 hora, suministrada por Tubacex Innovación, A.I.E.. A partir de esta barra, se

han mecanizado probetas que han sido tratadas térmicamente en horno de laboratorio, para estudiar la precipitación de fases endurecedoras.

Por un lado, se ha realizado una batería de 16 tratamientos térmicos (TT) sistemáticos para estudiar el efecto del solubilizado y del envejecimiento sobre las propiedades del material. Han consistido en:

- Un tratamiento de solubilizado adicional a 1010°, 970° y 870 °C.
- Un tratamiento de solubilizado adicional a 1010°, 970° y 870 °C y un posterior tratamiento de envejecimiento a 650 °C durante 4, 8 ó 16 horas.
- Un tratamiento de envejecimiento a 650 °C durante 4, 8 ó 16 horas sobre el material sin solubilizado adicional previo.

Por otro lado, se han llevado a cabo varios tratamientos especiales para promover cambios microestructurales concretos:

- Solubilización de fases: se pretende solubilizar las posibles fases presentes en el material de suministro, para lo cual se ha realizado un tratamiento de solubilización durante 1 hora a 1150 °C. Para generar la precipitación de las fases endurecedoras se ha realizado un posterior tratamiento de envejecimiento a 650 °C durante 16 horas.
- Maximizar precipitación γ' : tras el tratamiento de solubilización a 1010 °C se ha realizado un envejecimiento con tiempo más prolongado (100 horas).
- Formación de γ'' : se ha realizado un doble tratamiento de envejecimiento después del tratamiento de solubilización adicional a 870 °C, con un primer envejecimiento a 735 °C durante 8 horas y un segundo tratamiento a 621 °C durante 8 horas [5].

Caracterización microestructural

Para caracterizar la microestructura del Alloy 625 tras los tratamientos térmicos, las muestras se han analizado mediante microscopía óptica (MO) y una selección de ellas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Para el estudio mediante MO, las muestras se han preparado metalográficamente mediante pulido mecánico hasta acabado a espejo tras lo cual se ha revelado la microestructura a través de ataque químico por inmersión en una disolución de cloruro férrico.

Para el análisis mediante MEB han sido preparadas mediante dos técnicas distintas. La primera ha consistido en un pulido mecánico con acabado fino mediante suspensión de sílice coloidal y la segunda en un pulido electrolítico en una mezcla de HClO_4 y etanol.

Caracterización mecánica

Se han realizado los ensayos de tracción a todas las muestras a temperatura ambiente y a 121°C según norma ASTM 370-14 [6]. En las curvas tensión-deformación se han medido las siguientes propiedades: límite elástico (LE) al 0.2%, resistencia máxima a tracción (RMT) y % de alargamiento a rotura.

Caracterización a corrosión

Para evaluar la resistencia a corrosión de las distintas muestras generadas, se ha llevado a cabo el ensayo de corrosión intergranular según norma ASTM G28 método A [7]. El ensayo se realiza mediante inmersión durante 120 h en una disolución de 600cm^3 , 50% H_2SO_4 y 50% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Una vez finalizado el ensayo se ha calculado la pérdida en peso (generalmente expresada en mm/año) que ha sufrido el material. Una profundidad de ataque aceptable para la aleación Alloy 625 en el ensayo G28A es 1 mm/año [7].

3. RESULTADOS

Caracterización microestructural

El material de partida muestra una microestructura típica de las aleaciones de níquel con un tamaño dual y una abundante precipitación (Figura 1a). Mediante la técnica de dispersión de Rayos X (EDX) acoplada al MEB, se han identificado dos tipos de partículas: las más gruesas, ricas en Nb distribuidas por la matriz (Figura 1b), y las partículas más finas en junta de grano cuya composición corresponde a carbonitruros ricos en Nb y Ti (Figura 1c).

En el estudio de la microestructura de las muestras sometidas a los TT sistemáticos se ha observado que es bastante parecida a la del material de suministro y que persiste la presencia de carburos ricos en Nb y carbonitruros ricos en Nb y Ti.

En el estudio de la microestructura del material sometido a los TT específicos se han observado diferentes características. El tratamiento de solubilizado a 1150°C seguido de 16 h de envejecimiento a 650°C ha provocado una microestructura completamente recrystalizada, con un apreciable crecimiento del tamaño de grano, en la que se siguen observando los carburos y carbonitruros primarios (Figura 2a), características que

se producen por el uso de una temperatura de recrystalización superior. El tratamiento de envejecimiento de 100 horas a 650°C ha producido una precipitación muy fina en junta de grano de partículas ricas en niobio, que posiblemente correspondan a carburos (Figura 2b). Finalmente, el doble tratamiento de envejecimiento ha generado una microestructura en la que se aprecia la formación en junta de grano dos tipos de partículas, unas ricas en Cr (tono más oscuro en la micrografía de la figura 2c), que pueden corresponder a carburos de cromo, y otras ricas en Mo (tono claro en micrografía de la figura 2c), que pueden corresponder a una fase intermetálica.

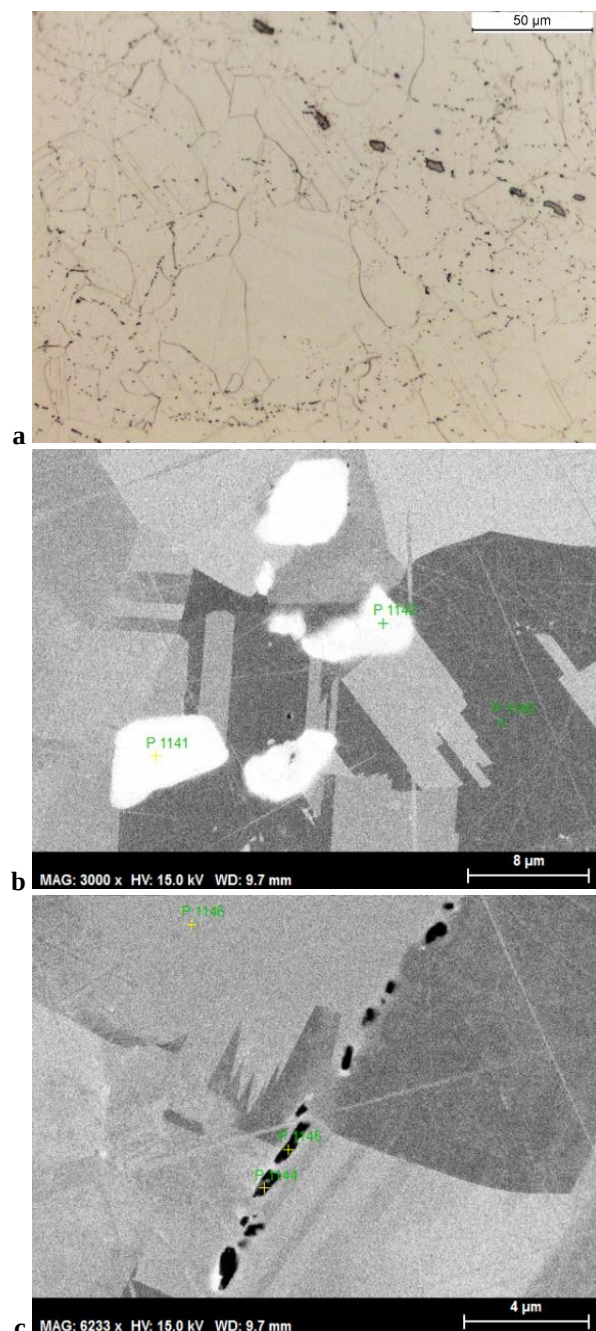


Figura 1. a. Microestructura del material original. b. Carburos ricos en Nb. c. Carbunitruros ricos en Nb y Ti en junta de grano

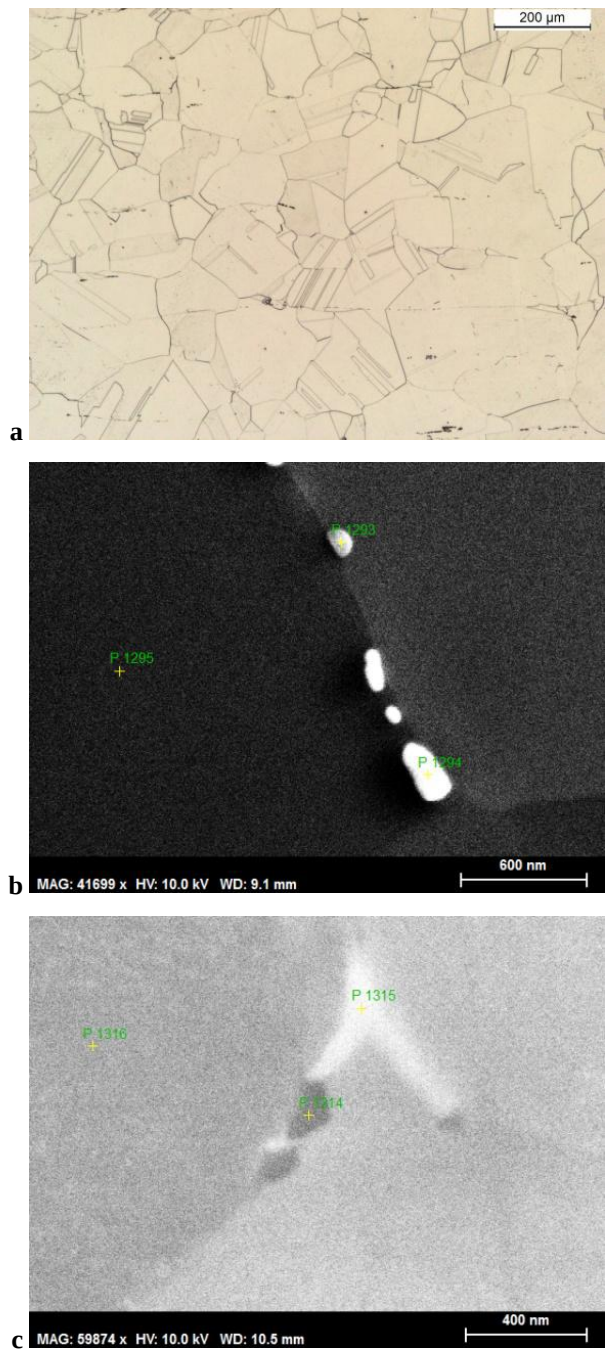


Figura 2. Microestructura del material tras los tratamientos térmicos especiales. **a.** solubilizado a 1150°C y TT envejecimiento a 650°C durante 16 h. **b.** solubilizado a 1010°C y envejecimiento a 650°C durante 100 h. **c.** Doble tratamiento de envejecimiento a 735°C durante 8h seguido de 621°C durante 8 h.

Caracterización mecánica

En la tabla 1 se han resumido los resultados de LE y RMT para el ensayo de tracción a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos en los ensayos realizados a 121°C son muy similares a los obtenidos a temperatura ambiente. La mayoría de los valores obtenidos superan el mínimo requerido por la norma ASTM B444-06, con valores de LE y RMT superiores a 414 MPa y 827 MPa respectivamente [8].

En los TT sistemáticos se observa que el LE y la RMT aumentan al disminuir la temperatura de solubilización y aumentar el tiempo de envejecimiento. Este efecto es más notable en el LE.

En cuanto a los TT específicos, se observa que la muestra correspondiente al tratamiento de envejecimiento tras solubilizado a 1150 °C, no superan los límites establecidos por norma. El tratamiento de envejecimiento a 650°C durante tiempo muy prolongado (100 horas) genera un gran aumento en las propiedades mecánicas. Por último, el doble envejecimiento produce un material con una resistencia mecánica pobre, incluso menor si se compara con el tratamiento sistemático con un envejecimiento de 16 horas a 650°C.

	T _{sol} (°C)	T _{env} (°C)	T _{ambiente} (°C)	
			LE (MPa)	RMT (MPa)
TT sistemáticos	1010	Sin T _{env}	391	846
	1010	650-4h	401	862
	1010	650-8h	408	857
	1010	650-16h	413	860
	970	Sin T _{env}	410	863
	970	650-4h	427	880
	970	650-8h	428	883
	970	650-16h	434	884
	870	Sin T _{env}	417	859
	870	650-4h	428	867
	870	650-8h	447	873
	870	650-16h	518	921
	Sin T _{sol}	Sin T _{env}	454	884
	Sin T _{sol}	650-4h	452	875
TT especial	Sin T _{sol}	650-8h	478	886
	Sin T _{sol}	650-16h	529	936
	1150	650-16h	327	768
	1010	650-100h	704	1093
	870	735 8h +621-8h	505	904

Tabla 1. Resultados de LE y RMT medidos en los ensayos de tracción a temperatura ambiente.

Caracterización a corrosión

En lo referente a los ensayos de corrosión, los valores obtenidos se recogen en la Tabla 2. La mayoría de los resultados están por debajo del máximo generalmente admitido por la industria petroquímica de una profundidad de ataque de 1 mm/año [9]. Los tratamientos de envejecimiento a 16 horas sin solubilizado adicional y el solubilizado a 870°C, así como el TT especial de 100 horas y el de doble envejecimiento dan resultados de resistencia a la corrosión que están por encima del valor de referencia (1 mm/año). Entre estos valores, destacan dos de ellos correspondientes a dos de los tratamientos específicos, en concreto al doble envejecimiento y el de mayor tiempo de envejecimiento, por tener valores de profundidad de ataque muy elevados, 6.85 y 7.86 mm/año respectivamente.

	Tsol (°C)	Tenv (°C) - tiempo	Profundidad ataque (mm/año)
TT sistemáticos	1010	Sin Tenv	0.13
	1010	650-16h	0.41
	970	650-16h	0.91
	870	Sin Tenv	0.88
	870	650-16h	2.98
	Sin Tsol	Sin Tenv	0.41
	Sin Tsol	650-4h	0.39
	Sin Tsol	650-8h	0.55
	Sin Tsol	650-16h	1.08
TT especial	1150	650-16h	0.62
	1010	650-100h	6.85
	870	735-8h +621-8h	7.86

Tabla 2. Resultados del ensayo de corrosión G28

5.- CONCLUSIONES

De este estudio se concluye que:

- El material presenta propiedades mecánicas más bajas tras un tratamiento de solubilizado adicional. Este detrimento en las propiedades mecánicas se agrava al aumentar la temperatura del solubilizado.
- No se observan cambios notables en la microestructura tras los tratamientos de envejecimiento con las técnicas de análisis empleadas. Sin embargo, las propiedades mecánicas se incrementan cuanto mayor es el tiempo de permanencia.
- El tratamiento de solubilizado a 1150 °C ha producido un aumento del tamaño de grano muy acusado, e incluso tras el tratamiento de envejecimiento se han obtenido las características mecánicas más bajas.
- Con tiempos de envejecimiento muy prolongados de 100 horas, el material presenta una resistencia mecánica muy elevada, pero con baja resistencia a la corrosión. El incremento en propiedades mecánicas podría estar relacionado con la precipitación de las fases endurecedoras γ' y γ'' , que sin embargo no han sido observadas mediante las técnicas de análisis empleadas.
- En el doble tratamiento de envejecimiento, tanto las propiedades mecánicas del material como la resistencia a la corrosión son bajas. Al igual que en el caso anterior, no se ha conseguido detectar la precipitación de la fase γ'' .

Finalmente, tras el trabajo realizado se propone como tratamiento de mejora de las propiedades mecánicas sin penalizar el comportamiento frente a la corrosión, el tratamiento de envejecimiento a 650°C durante 16 h aplicado directamente sobre el material suministrado. Este tratamiento produce un incremento del 15% en el LE y del 6% en la RMT.

Como trabajo futuro, sería adecuado el análisis de las muestras con mayores características mecánicas

mediante una técnica de microscopía de mayor resolución, como puede ser la microscopía de transmisión, con el objetivo de detectar la presencia de fases endurecedoras.

6.- REFERENCIAS

- [1] Shaikh M. A., "Precipitation hardening in Inconel 625", Materials Science and Technology, 2006, 16, 129-132.
- [2] Mataveli Suave L., "Impact of microstructural evolutions during thermal aging of Alloy 625 on its monotonic mechanical properties", MATEC Web Conferences 14, 21001 (2014).
- [3] Shaikh M. A., "Microstructural and mechanical properties of Inconel 625 superalloy", Journal of Nuclear Materials, 2001, 288, 222-232.
- [4] Eiselstein H. L., "The invention and definition of Alloy 625", Ed. The Minerals, Metals and Materials Society, 1991.
- [5] Vander Voort G. F., Bowman J. W. and Frank R. B., "Microstructural characterization of custom age 625 plus alloy", Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives. Ed. E.A. Loria. The Minerals, Metals&Materials Society, 1994
- [6] ASTM 370-14. "Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products"
- [7] ASTM G28-11 "Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution"
- [8] ASTM B444-06. "Standard Specification for Nickel-Chromium-Molybdenum-Columbium Alloys (UNS N06625 and UNS N06852) and Nickel-Chromium-Molybdenum-Silicon Alloy (UNS N06219) Pipe and Tube"
- [9] MESC SPE 74/026, "Nickel Alloy Pipe (Supplements to ASTM B444)". November 2012.

SÍNTESIS HIDROTERMAL ASISTIDA POR MICROONDAS Y DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DEL COMPUESTO ÓXIDO DE MANGANESO/GRAFENO EN ELECTRODOS PARA SUPERCONDENSADORES

Juan A. Argüello¹, Juan Carlos Fariñas², Arisbel Cerpa¹, Rodrigo Moreno²

¹ Universidad Europea de Madrid, Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid

² Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Kelsen 5, 28049 Madrid, Spain

Resumen

Últimamente han aparecido numerosos estudios sobre supercondensadores con grafeno dado que es un material prometedor por sus propiedades al mejorar la conductividad del material activo en los electrodos. Los supercondensadores se pueden emplear en aplicaciones tales como transporte, dispositivos móviles, como complemento en baterías, placas fotovoltaicas, etc. Los supercondensadores permiten cargar y descargar más rápido sin desfavorecer la energía específica, como ocurre en el caso de los condensadores convencionales. En el presente estudio se ha preparado un compuesto de diferentes fases de MnO_2 con nanoplaquetas de grafeno para la preparación de electrodos para supercondensadores. Para estudiar la influencia de estos en los supercondensadores se ha medido la conductividad de los electrodos con diferentes fases de MnO_2 y se ha realizado un estudio electroquímico de los mismos.

Palabras clave: Supercondensadores, óxido de manganeso, grafeno, energía, capacidad.

1. INTRODUCCIÓN

Los supercondensadores son dispositivos capaces de almacenar mayor cantidad de energía específica en comparación con los condensadores convencionales manteniendo su alta potencia específica. Esto les convierte en un dispositivo idóneo para su uso en aplicaciones que requieran una carga o descarga rápida, como puede ser el transporte, dispositivos móviles, como complemento en baterías, placas fotovoltaicas o cualquier dispositivo que requiera gran cantidad de energía en un corto periodo de tiempo.

Los supercondensadores [1] deben su nombre a que tienen una gran capacidad frente a los condensadores convencionales. Últimamente estos dispositivos están siendo muy populares debido a la gran dependencia que existe de los combustibles fósiles y la necesidad de buscar vías alternativas. Según un estudio previo [2] quedan unas reservas de unos 50 años de petróleo al ritmo de consumo actual y, aunque también se encuentran nuevos pozos, éstos se ven compensados por el incremento en el consumo, por lo que el tiempo de reserva permanece más o menos invariable.

Los supercondensadores almacenan mayor energía por unidad de volumen que los condensadores tradicionales, lo cual se consigue, por ejemplo, eliminando los materiales en estado sólido (dieléctricos) e incrementando la superficie específica. En general, los supercondensadores están compuestos por dos electrodos separados por un electrolito que puede ser

líquido o sólido. Aunque recientes estudios han probado que puede abordarse la fabricación de supercondensadores con un dieléctrico de estado sólido, consiguiéndose valores aceptables de capacidad $118.5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ [3], éstos están aún lejanos a los que se consiguen con un dieléctrico con electrolito, por ejemplo, $512 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ [4].

Entre las principales ventajas de los supercondensadores frente a las baterías destacan su alta ciclabilidad ($>10^5$), alta potencia específica (> 10 veces), bajo coste, baja resistencia en serie equivalente (Resr), del orden de 0.3 a $130 \text{ m}\Omega$, 5 veces menor que la batería. Y entre sus desventajas se pueden mencionar la baja energía específica, bajo voltaje de operación (con un máximo en torno a 3V) y la autodescarga [1].

En el estudio de los supercondensadores la mayor parte de la comunidad científica presenta la capacidad como variable a mejorar; sin embargo, la energía específica es directamente proporcional a la capacidad y al voltaje de trabajo al cuadrado, por lo que hay mayor dependencia al voltaje de trabajo que a la capacidad en sí misma. El aumento del voltaje de trabajo se puede conseguir mediante el empleo de un electrolito orgánico ($2.5 - 3 \text{ V}$), con líquidos iónicos ($4 - 6 \text{ V}$) o mediante reacciones redox entre el material activo y el electrolito mediante el empleo de óxidos metálicos como pueden ser el RuO_2 , MnO_2 , Mn_3O_4 u otros de menor desempeño. Con ello, el supercondensador almacena la energía indirectamente mediante reacciones redox, en lugar de

electrostáticamente, comportamiento propio de los pseudocondensadores. El RuO_2 tiene muy alta capacidad, pero es medioambientalmente incompatible, caro y difícil de conseguir, por lo que es deseable mejorar el desempeño del MnO_2 que carece de dichas limitaciones. El óxido de manganeso es un óxido complejo debido a la cantidad de estados de oxidación y distintas fases que posee, como se puede observar en la Figura 1.1.

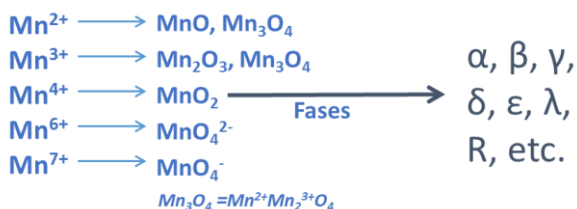


Figura 1. Estados de oxidación y fases del óxido de manganeso.

El MnO_2 tiene alta capacidad teórica [5], pero debido a su baja conductividad no alcanza altos niveles de energía específica. Algunos investigadores están utilizando grafeno para aumentar la conductividad del óxido de manganeso [6]. La compatibilidad de los electrodos de grafito con el grafeno hace que estos electrodos sean adecuados para el montaje de SC.

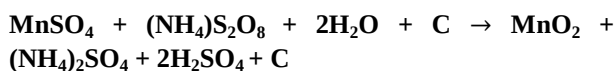
También se puede aumentar el voltaje de operación mediante la conexión en serie de varios supercondensadores, pero de esta manera se vería reducida la capacidad, además de producirse en mayor medida efectos no deseados como la autodescarga. Por tanto, los esfuerzos científicos deben estar orientados en aumentar la energía específica hasta una energía comparable a las baterías sin disminuir la potencia específica.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para el estudio, se sintetizaron compuestos de óxido de manganeso con nanoplaquetas de grafeno en presencia o no de líquido iónicos, para ello se utilizaron tres líquidos iónicos: Cloruro 1-Etil-3-metilimidazolio, Cloruro 1-Decil-3-metilimidazolio y Cloruro 1-Bencil-3-metilimidazolio, así como nanoplaquetas de grafeno comercial (GNPox, Nanoinnova, España) y se sintetizó óxido de manganeso en fase δ , a partir de permanganato potásico (Sigma-Aldrich) siguiendo la siguiente reacción:



Para la síntesis de la fase γ del óxido de manganeso, se siguió la siguiente reacción a partir del sulfato de manganeso (Sigma-Aldrich) y del persulfato de amonio (Sigma-Aldrich):



El procedimiento que se llevó a cabo para la síntesis fue aplicar ultrasonidos durante 30 minutos a una dispersión de nanoplaquetas de grafeno (GNPox) con una concentración de $2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ en agua desionizada a la que se fueron añadiendo los reactivos y/o los líquidos iónicos mientras se agitaba vigorosamente. Seguidamente, la suspensión fue sometida a tratamiento de microondas durante 30 minutos a una temperatura de 180°C , obteniéndose un producto final con 80% en peso de óxido de manganeso y 20% en peso de grafeno el cual fue secado en un horno a 60°C durante 24 h. Así mismo se estudió el efecto de la presencia de líquidos iónicos en la reacción con el permanganato potásico.

Con el polvo obtenido y habiéndose estudiado las mejores condiciones coloidquímicas, se procedió a la deposición electroforética del material activo en electrodos de grafito. Para ello, se preparó una suspensión con un 5% de contenido en sólido dispersado en agua desionizada durante 1 min de ultrasonidos y añadiéndose un 2% en peso de aglomerante (Mowilith DM 765, Clariant, Switzerland) para mejorar la adherencia del depósito. La adición del aglomerante mejora la homogeneidad del depósito aumentando el valor de la capacidad [7]. Los depósitos fueron preparados mediante la técnica de deposición electroforética en electrodos de grafito de 0.4 mm de espesor y en un área de 1 cm^2 aplicando un rango en densidad de corriente de 0.005 a $0.15 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ durante un periodo de tiempo de 1 a 14 min usando una fuente de alimentación (KEITHLEY, mod. 2611 Ohio, USA).

La caracterización electroquímica de los recubrimientos se realizó utilizando el potencióstato (Metrohm, Autolab, Suiza) utilizando el método de dos electrodos controlados por el software Gpes para la determinación de las curvas de voltametría y cronoamperometría y el software Fra para las mediciones de espectroscopia de impedancia. Como separador se empleó un papel de celulosa y se utilizó y se seleccionó una solución de KCl 6M como el electrolito. Para calcular la resistencia en serie equivalente (R_{sr}) se utilizó la técnica EIS ajustando los resultados de 10^6 a 0,1 Hz con un voltaje de 0,05 V dando una cantidad total de 60 mediciones.

Así mismo, se midió para el polvo obtenido y para los polvos de partida la conductividad eléctrica, utilizando un potencióstato (Metrohm, Autolab, Suiza) controlado por software Fra haciendo uso del método de cuatro puntas para obtener la curva de espectroscopia de impedancia. Con el fin de medir la conductividad de los diferentes materiales, el polvo se compactó en pastillas cilíndricas mediante prensado con una presión de $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-2}$, para lo cual se utilizó una prensa hidráulica (Tonindustrie, Alemania). Las pastillas obtenidas tienen un radio de aproximadamente 1 cm y un grosor variable dependiendo de la cantidad de material incorporado, en general, 0,5 g de masa. La capacitancia específica se midió por cronoamperometría ya que es bien sabido que

esta técnica es más precisa que la voltamperometría o la impedanciometría para el cálculo de la capacitancia específica. Para estudiar la capacidad se pueden aplicar dos métodos de cronoamperometría: el método de dos electrodos y el de tres electrodos, aunque este último no tiene en cuenta la resistencia del separador, así como otras pérdidas como conexiones, defectos de acoplamiento entre electrodos, etc. Por consiguiente, el método de dos electrodos es adecuado con el propósito de estudiar un supercondensador completo con el fin industrial, mientras que el método de tres electrodos es adecuado para el estudio del material activo, el electrolito y el electrodo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3.1 se muestra la morfología del polvo de óxido de manganeso en fase delta con GNPox en la que se aprecia la formación de partículas en forma de nanoflor sobre las plaquetas. Para otras fases o estados de oxidación se obtienen nano-bastones, rombos, etc.

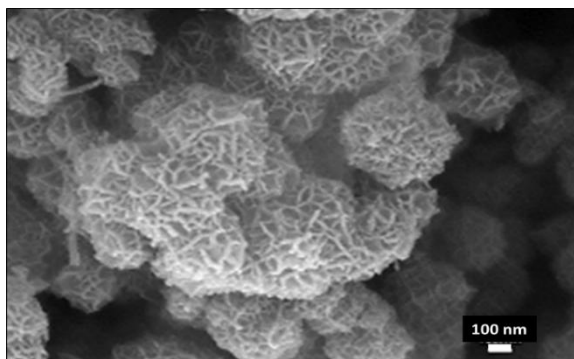


Figura 3.1. Micrografías MEB del compuesto de óxido de manganeso en fase gamma sintetizado con GNPox.

En la Figura 3.2 se puede observar la curva de cinética de EPD que muestra que la masa depositada es controlada por el tiempo de deposición para una densidad de corriente constante, apreciándose un límite de depósito que viene determinado por la estabilidad del mismo en la suspensión para tiempo muy altos. Además del estudio de cinética se realiza previamente el estudio de depósito frente a la densidad de corriente de tal manera que se pueda seleccionar la densidad de corriente óptima para un depósito más homogéneo y aplicar ésta al estudio de la cinética de EPD.

En la Figura 3.3 se muestra la curva de impedanciometría del compuesto de óxido de manganeso en fase gamma con GNPox, mostrando baja resistencia ($<0.5 \Omega$) así como efectos de inductancia, indicando que el compuesto es altamente conductor.

En la Figura 3.4 se muestran las conductividades de los compuestos y de los materiales de partida, donde se observa que las nanoplaquetas de grafeno tienen una mayor conductividad y, en general, estas aumentan la conductividad de los compuestos. Esto hace que las

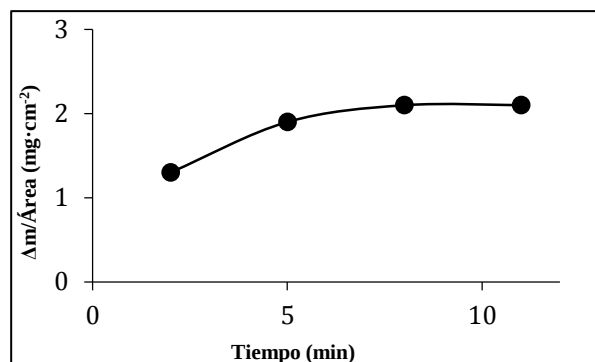


Figura 3.2. Masa depositada frente al tiempo de deposición del compuesto de óxido de manganeso en fase gamma sintetizado con GNPox.

nanoplaquetas aumenten la capacidad específica de los compuestos, y dadas sus propiedades electroquímicas y su compatibilidad con los electrodos de grafito, hacen que sea un material idóneo para supercondensadores. $M\delta OX$ representa el óxido de manganeso sintetizado en fase delta en presencia de GNPox, el compuesto $M\gamma OX$ representa el óxido de manganeso sintetizado en fase gamma en presencia de GNPox, $\gamma-MnO_2$ representa el óxido de manganeso en fase gamma comercial, IL Decilo representa el óxido de manganeso sintetizado con GNPox en presencia del líquido iónico con radical decilo, mientras que el IL Etilo y el IL Bencilo sería en presencia del líquido iónico con radical etilo y bencilo respectivamente.

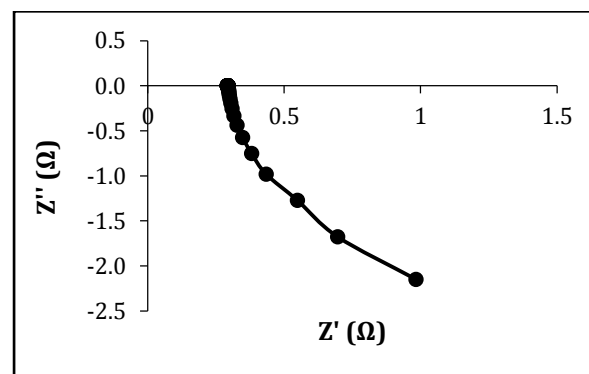


Figura 3.3. Impedanciometría del compuesto de óxido de manganeso en fase gamma sintetizado con GNPox.

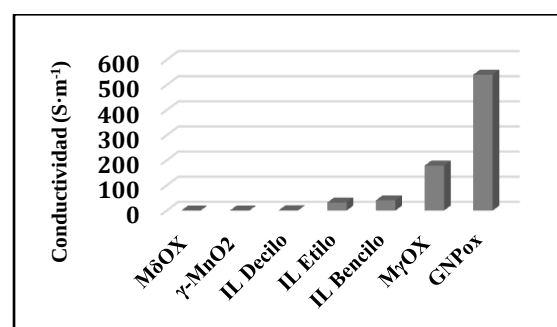


Figura 3.4. Conductividades de los distintos materiales a partir de las pastillas de los polvos.

En la Figura 3.5 se muestran las curvas de carga y descarga del electrodo con el compuesto de óxido de manganeso en fase delta con nanoplaquetas de grafeno, a partir de la cual se obtienen las capacidades específicas de la Figura 3.6 según el procedimiento seguido en [7].

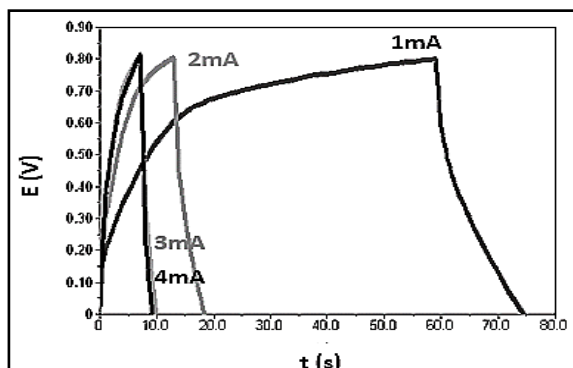


Figura 3.5. Curvas de carga y descarga del electrodo con compuesto de óxido de manganeso en fase delta sintetizado con GNPox.

Puede observarse en la Figura 3.6 que el compuesto con mayor capacidad específica es para el obtenido en presencia del líquido iónico con radical bencilo y GNPox con un valor de $\sim 290 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ seguido del óxido de manganeso sintetizado en fase gamma con GNPox con un valor de $\sim 158 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, utilizando para todas las medidas el método de dos electrodos, estos resultados por tanto incluyen los defectos de ensamblado, así como las resistencias de conexiones, del separador, etc. por lo que los valores pueden variar según el método de ensamblado empleado.

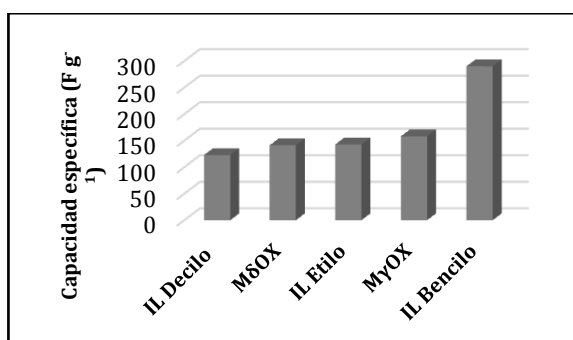


Figura 3.6. Capacidad específica de los distintos supercondensadores.

En la Figura 3.7 se muestra el diagrama de Ragone para los compuestos empleados, puede observarse que el compuesto que mejor relación guarda entre la potencia y la energía específica es el óxido de manganeso sintetizado en presencia del líquido iónico con radical bencilo y nanoplaquetas de grafeno con unos valores de $\sim 14 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{Kg}^{-1}$ y de $\sim 6 \cdot 10^4 \text{ W} \cdot \text{Kg}^{-1}$ de energía y potencia específica respectivamente.

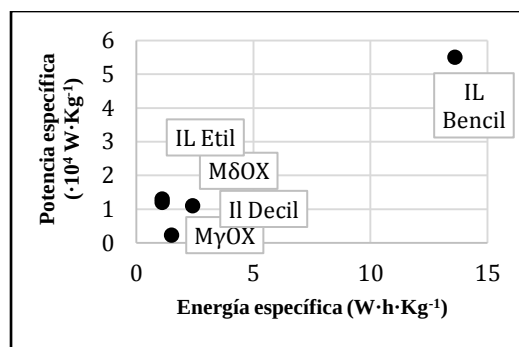


Figura 3.7. Diagrama de Ragone de los distintos supercondensadores.

4. CONCLUSIONES

Se han sintetizado compuestos de óxido de manganeso en presencia de nanoplaquetas de grafeno y de líquidos iónicos, obteniéndose diferentes fases y diferentes estados de oxidación al introducir líquidos iónicos en la reacción. Se han obtenido valores altos de energía específica ($\sim 14 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{Kg}^{-1}$) manteniéndose una alta potencia específica ($\sim 6 \cdot 10^4 \text{ W} \cdot \text{Kg}^{-1}$), lo que hace que estos compuestos se puedan emplear para su uso en la industria de supercondensadores.

5. REFERENCIAS

- [1] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer Academic, 1999.
- [2] J. A. Argüello, "Vigilancia tecnológica fotovoltaica desarrollo de un portal web," 2010.
- [3] B. G. Choi, J. Hong, W. H. Hong, P. T. Hammond, and H. Park, "Facilitated Ion Transport in All-Solid-State Flexible Supercapacitors," *ACS nano*, vol. 5, no. 9, pp. 7205–7213, 2011.
- [4] Y. L. Guangqiang Han, Lingling Zhang, Erjun Kan, Shaopeng Zhang, Jian Tang & Weihua Tang, "MnO₂ Nanorods Intercalating Graphene Oxide/Polyaniline Ternary Composites for Robust High-Performance Supercapacitors," *Nature*, 2014.
- [5] Y. Yang and C. Huang, "Effect of synthetic conditions, morphology, and crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical behavior," *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010.
- [6] H. Lee, J. Kang, M. S. Cho, J.-B. Choi, and Y. Lee, "MnO₂/graphene composite electrodes for supercapacitors: the effect of graphene intercalation on capacitance," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 45, p. 18215, 2011.
- [7] J. A. Argüello, A. Cerpa, M. H. Alanbari, J. C. Fariñas, and R. Moreno, "Preparation of manganese oxide - graphite electrodes by electrophoretic deposition," *Ceramics International*, vol. 43, no. 3, pp. 3231–3237, 2017.

NORMAS DE PRESENTACION DE LAS ACTAS DEL CONGRESO

A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²

¹Centro y dirección 1, antper@unizere.es

²Centro y dirección 2

Resumen: En el siguiente texto se presentan las normas para la presentación de los trabajos completos. (*El formato en el que se presenta el presente texto, sirve de orientación a la estructura del trabajo*). El no cumplimiento de estas directrices puede implicar la exclusión del trabajo del libro de Actas del Congreso.

Palabras clave: palabras clave que caractericen el contenido del artículo separadas por comas.

1. EXTENSIÓN.

Se admitirán trabajos completos de hasta 4 páginas (máximo) incluyendo todas las secciones, ajustándose al formato que se indica a continuación. Para su correcto procesamiento, el fichero resultante deberá tener un tamaño menor a 10 MB.

2. FORMATO GENERAL.

Los márgenes serán de 2 cm en todos los casos (superior, inferior, derecha e izquierda). El texto debe ajustarse a 2 columnas (Excepto el Título, Autores y Resumen), con espaciado entre columnas de 1cm. Se utilizará espaciado simple entre líneas de texto dejando una línea en blanco entre párrafos (sin sangrado), así como entre el encabezado de cada apartado y el texto.

Tipo de letra para el texto principal: Times New Roman 10.

3. TÍTULO.

Centrado la parte superior de la primera hoja sin dejar espacio. Letra: Times New Roman 12, mayúsculas y **negrita**.

4.- AUTORES.

El nombre de los autores constará centrado debajo del título, dejando una línea en blanco. Tipo de letra: Times New Roman 11 **negrita cursiva** y en minúsculas. Deberá subrayarse el nombre del autor que defenderá el trabajo en el Congreso y la pertenencia a distintos centros se indicará con un superíndice detrás del nombre.

Tras una línea en blanco, se indicará la filiación de los autores. Debe hacerse constar la dirección de correo electrónico del ponente. La dirección de cada centro, en su caso, se incluirá en una línea diferente. Times New Roman 11.

5.- RESUMEN.

No excederá las 150 palabras en la versión castellano. Se colocará debajo de los autores tras 4 líneas en blanco. El texto principal a doble columna comenzará tras dos líneas en blanco de las palabras clave.

6.- ENCABEZADOS.

Los encabezamientos de los distintos apartados se mecanografiarán en mayúsculas y en negrita y serán numerados correlativamente. Los subencabezados, en su caso, deberán ir en minúsculas y subrayados.

7.- ECUACIONES Y FÓRMULAS.

Se recomienda mecanografiar las fórmulas dejando una línea en blanco antes y después de las mismas y consignando su número de referencia entre paréntesis en el margen derecho.

8.- FIGURAS Y TABLAS.

Las figuras aparecerán insertadas en el lugar del texto que les corresponda.

Como norma general, las tablas y figuras deberán ocupar el ancho de columna, aunque en caso necesario pueden prepararse para abarcar el ancho de hoja. Las figuras, a las que se hará referencia en el texto, aparecerán numeradas correlativamente y con un pie de figura que tendrá la estructura que se muestra en el siguiente ejemplo:

Figura 1. Sección longitudinal del pliegue 2 A. Pliegue en la parte interna del codo. 2,4x.

Las tablas tendrán el mismo tipo de letra que el texto, anteponiendo a cada tabla el número y título correspondiente en la forma que se indica:

Tabla 1. Composición química de los aceros.

9.- REFERENCIAS

Se citarán en el texto con el número correspondiente entre corchetes: [1]. Aparecerán agrupadas en la última sección. Las referencias se numerarán correlativamente en el orden que aparecen en el texto, con la forma siguiente:

[1] Kamdar, M. H., “Embrittlement by Liquid and Solid Metals”, Ed. The Metallurgical Society, 1984.