REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES





REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

VOLUMEN 2 Nº 5 OG

OCTUBRE-DICIEMBRE 2018

ISSN 2530-6405



Imagen de Portada:

Microestructuras obtenidas después del tratamiento isotérmico a 300 °C, compuesta de ferrita bainítica (α) y austenita en bloques (γ +) o láminas (γ ++). **Efecto de la temperatura de deformación en la transformación bainítica durante tratamientos de "ausforming"** *A. Eres-Castellanos, F. G. Caballero, C. Garcia-Mateo*

MADRID

Editor

Rodrigo 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 Mª Muesmann Torres **Presidente Saliente:** Paloma Fernández Sánchez Vocales: Mª Victoria Biezma Moraleda Jose Ygnacio Pastor Caño Mª 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 Rº Nacional de Asociaciones del Ministerio del Interior, Grupo 1, Sección 1, Número Nacional 161428



REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

VOLUMEN 2 Nº 5 OCTUBRE-DICIEMBRE 2018 MADRID ISSN 2530-6405

ÍNDICE

74
78
82
. 86

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

VOLUMEN 2 N⁰ 5 **OCTUBRE-DICIEMBRE 2018**

ISSN 2530-6405

MADRID

EDITORIAL

Nos complace poder sacar un nuevo número de la revista Material-ES, qua cumple dos años de vida en el próximo número. Queremos dar las gracias a las personas que lo han hecho posible con sus trabajos y les instamos a que sigan enviando sus manuscritos con el fin primordial de dar a conocer las actividades en I+D+i en el área de Materiales.

Durante este periodo, SOCIEMAT ha participado en distintas actividades conmemorativas del Día Internacional de la Ciencia. Así, el 7 de noviembre se celebró una intensa jornada en la que se impartieron interesantes conferencias, a cargo de la Prof. Rosalía Serna Galán y el Prof. José Ygnacio Pastor Caño, al que se le concedió el Premio SOCIEMAT a la Difusión y Educación Científica en Materiales. Asimismo, se impartieron los premios al Mejor Trabajo Fin de Grado y el Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo Fin de Máster, que recaveron en D. Javier González, del ICV, por su trabajo "Manufactura aditiva de materiales compuestos de matriz polimérica con alta concentración de carga inorgánica para el procesamiento de implantes de hidroxiapatita mesoporosos y 100% inorgánicos" y D^a Adriana Eres, del CENIM, por su trabajo "Effect of ausforming on the bainitic transformation in medium carbon steels". Nuestra enhorabuena más cordial a todos los premiados. Por otra parte, nuestra compañera de la Junta Directiva de SOCIEMAT, Gloria Rodríguez, organizó una jornada en el Edificio Politécnico de la Universidad de Castilla La Mancha, en donde impartieron sendas conferencias el Prof. Juan José de Damborenea, Presidente de SOCIEMAT, y el Prof. Alfonso Vázquez, ex Presidente de SOCIEMAT. En esta jornada los estudiantes de la E.T.S de Ingenieros Industriales de la UCLM presentaron en forma de paneles una serie de trabajos sobre el papel de los materiales en la sociedad. Finalmente, la Universidad de Mondragón, junto con SOCIEMAT y EIT Raw Materials, organizaron otra jornada el 21 de noviembre en el Campus de la Universidad de Mondragón "Bilbao Berrikuntza Faktoria". El evento tuvo como objetivo obtener una visión general de las tendencias de los materiales en el sector de la movilidad, incluida la criticidad de las fuentes, el procesamiento de materiales ligeros y el reciclaje. Durante el mismo impartieron diferentes charlas el Prof. Juan José de Damborenea, Presidente SOCIEMAT, Investigador CENIM CSIC, Dipl.-Geol. Michael Schmidt, German Mineral Resources Agency (DERA), Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR), Dr. Michel Glotin, Scientific Director for Materials at ARKEMA, Lorena Jurado, Business Developer, CLC South y el Prof. Abel Ortego, Research Centre for Energy Resources and Consumption CIRCE.

En estas fechas solo nos queda ya transmitiros nuestros mejores deseos para que el Año que entra sea muy provechoso y se cumplan vuestros deseos profesionales y personales. Desde aquí os deseamos unas muy Felices Fiestas y un Próspero 2019.

Y, como siempre, os seguimos animado a que deis a conocer vuestro trabajo, bien como artículos, o como notas de I+D+i en nuestra revista Material-ES..

EFFECT OF DIFFERENT SOLID SOLUTION CONDITIONS ON THE MICROSTRUCTURE AND TENSILE PROPERTIES OF AA6061 ALUMINUM ALLOY

Douglas da Silva¹, Salvino Cezar Mello de Macêdo², <u>Brenda Juliet Martins Freitas²</u>

¹Department of Materials Engineering, Technologic Federal University of Paraná (UTFPR), Avenida Pioneiros, 3131, 86036-370, Londrina, Brazil ²Department of Materials Engineering, Federal University of São Carlos (UFSCar), Rodovia Washington Luís, s/n, 13565-905, São Carlos, Brazil brenda.martinsf@hotmail.com

Abstract: Aluminum–magnesium–silicon alloys are very used in extruded products and in the automotive industry. This alloys exhibit medium strength, good corrosion resistance, exceptional formability and great age hardening response. The knowledge about the kinetics of solid solution heat treatment and artificially aging is very important to understand its influence on the microstructural and mechanical features. In this study, three different solid solution treatment conditions were applied in a commercial AA6061 alloy in order to analyze the impact on the mechanical properties. Optical and scanning electron microscopy (SEM) was used to examine the microstructure of the alloys. The mechanical properties were evaluated via hardness (HRB) and tensile tests. Peak-aged conditions were reached in this alloy after a 90 min solution treatment at 803 K and 18 h aging treatment at 433 K. The variation of the yield stress, ultimate tensile strength, and ductility with aging time is measured and discussed.

Keywords: Al-Mg-Si alloys, mechanical properties, T6 heat treatment.

1. INTRODUCTION

Al–Mg–Si alloys exhibit medium strength, excellent formability, good corrosion resistance and good age hardening response due to the Mg and Si solutes that are the main responsible for the precipitation hardening and consequently the increase of the strength [1].

T6 heat treatment is very applied in 6xxx series alloys. Therefore, the solid solution treatment followed by artificial aging and water quenching are a usual practice to enhance the strength of the alloy [2]. The solid solution treatment is performed at high temperature to promote the super-saturation of the matrix with the dissociated solutes, such as Si and Mg. Artificial aging consists of heating the alloy to about 423-473 K for various periods of time and leads to the precipitation. The hardness and strength are controlled by the precipitate size, type and density [3].

The literature [4, 5] describes that the precipitation in 6xxx alloys is very complex. The precipitation sequences of these alloys are: SSSS (solution treated) \rightarrow atomic clusters \rightarrow GP zones $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ (stable phase).

It is important to find the optimum T6 heat treatment condition to achieve a good strength and to reduce the processing costs. Therefore, in this study, varying the temperature and time, the solid solution and artificial aging conditions were analyzed using hardness and tensile tests, the microstructural features were evaluated via SEM and optical microscopy.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Commercial AA6061 alloy in the form of cylindrical bars of 16 mm diameter was used in this study. The chemical composition determined by spectral analysis is shown in Table 1.

Table 1. Chemical composition of commercial AA6061alloy (wt. %).

Al	Si	Mg	Cu	Zn	Fe	Cr
balance	0.62	0.84	0.38	0.19	0.20	0.18

The heat treatments were performed in an electric furnace without controlled atmosphere. In order to evaluate the matrix super-saturation, three solid solution conditions were used: 768 K/90 min, 768 K/180 min and 803 K/90 min. To all of the solid solution treated alloys, the artificial aging was performed at 433 K for different times and submitted to water quenching after solution and aging treatment. The scheme of the solution treatment procedure is shown in Figure 1.

Samples were prepared using conventional metallography procedures, etched with Keller's and the microstructural characterization were made by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM).

Rockwell B hardness were measured five times to each condition alloys. The tensile tests were performed according to ASTM E8/E8M and it was carried out in a universal test tensile machine at room temperature with a strain rate of 2 mm/min. The samples corresponding to each processing conditions were tested three times.



Figure 1. Scheme of the T6 heat treatments procedure to AA6061 alloys.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the hardness with artificial aging time variation in 6061 alloys previously solid solution treated at 768 K/90 min (T1), 768 K/180 min (T2) and 803 K/90 min (T3) artificially aged at 433 K.



Figure 2. Variation of hardness with artificial aging time to three solid solution condition alloys: 768 K/ 90 min (T1), 768 K/180 min (T2) and 803 K/90 min (T3).

It can be seen by the curves in Figure 2 that the T3 condition alloys (solid solution treated at 803 K) exhibit a superior hardness compared to T1 and T2 (solid solution treated at 768 K). To T3 condition alloys, the hardness increase rapidly and the aged-peak is in 18 hours with the value of 67 HRB; however, in 24 and 30 hours of aging, the hardness starts to decrease. T1 and T2 conditions alloys exhibit a very slow increase of hardness. At 30 hours of artificial aging at 433 K, the hardness is only about 35-40 HRB.

The significant difference between the curves obtained at different solid solution treatment conditions are associated with the dissociation of a dissimilar amount of intermetallic phases, which is responsible for the formation of fine precipitates during the aging treatment [4]. At 803 K (T3) the kinetics of dissociation of the intermetallics phases is significantly faster compared to 768 K (T1 and T2). This result shows that even with a longer time at 768 K, the dissociation of the intermetallics particles are slowly and it is not enough to promote the super-saturation of the matrix, resulting in a poor precipitation during the aging treatment. For this reason, only the T3 solid solution treated alloys will be considered in the next steps of this study since the T1 and T2 condition treatments are not effective to promote both the super-saturation of the elements (mainly Mg and Si) in the matrix and the precipitation during aging, which is responsible for the strength enhancement.

Initially, during the precipitation step in T3 condition, co-clusters of Mg and Si and nm scale precipitates are formed, such as GP zones [4]. This initial precipitation contributes to a slightly increasing of the hardness and yield stress. At 18 hours (T3 curve, see Fig. 2), the peak aging is associated with a high density of β ' and β '' precipitates with needle morphology, which act as optimal barriers for dislocations [6]. At 24 and 30 hours of aging (super-aging), a fraction of β ' and β '' metastable precipitates remain in the microstructure. At the super-aging the hardness starts to decrease, it may be associated to the formation of the stable phase β -Mg₂Si, which is not coherent with the matrix and does not act as an effective obstacle to the dislocation glide. The association between the hardness and microstructure determined in literature [4, 7] is used here to characterize the state of precipitation in order to relate it to the tensile properties (Figure 5).

The microstructure of the solid solution treated alloys at 803 K/90 min and artificial aged at 433 K/18 hours is shown in Figure 3 (aged-peak of the T3 heat-treated alloys).



Figure 3. SEM micrograph of solid solution treated alloy at 803 K/90 min and artificial aged at 433 K/18 hours (aged-peak).

The precipitates that normally are displayed in the microstructure of T6 heat-treated AA6061 alloy are fine and their density is very high. There are coarsened precipitates on the aluminum matrix (Figure 3); however, in Figure 4(a) with a higher magnification, it is possible to observe precipitates finely distributed throughout the matrix. In this condition, there is an ideal balance between the super-saturation of the elements in the matrix and the diffusion rate obtained in the T3 heat treatment condition. The high saturation level is favorable to promote the nucleation of precipitates

throughout the matrix and the high diffusion rate contributes to the growth of the nuclei already formed, resulting in the formation of small size precipitates highly dispersed throughout the matrix [8].

The typical microstructure of 6xxx alloys exhibits particles of Al₃Fe, β -AlFeSi and Mg₂Si [9]. The fine dispersed precipitates shown in Figure 4(a) may be β -Mg₂Si phase due to the high amount of this element, however, due to its small size it did not appeared in the SEM chemical map. On the other hand, it is possible to see through SEM chemical map that some precipitates exhibit iron in its composition (Figure 4(b) and (c)), which indicate that it may be Al₃Fe phase, once the morphology of β -AlFeSi exhibit needle-shape and there is 0.2 wt.% of iron in the alloy composition, see Table 1.



Figure 4. SEM chemical map of the elements present in the micrograph of solid solution treated at 803 K/90 min and artificial aged at 433 K/18 hours. (a) SEM micrograph and chemical map of (b) Al and (c) Fe. The others elements did not display correspondence.

Figure 5 shows the engineering stress-strain curves of the solid solution treated alloys at 803 K/90 min in the conditions of solid solution treated, artificial aged at 433 K for 1 hour (over-aged), 18 hours (peak-aged) and 30 hours (super-aged). To comparison purpose, it is also shown the stress-strain curve of the annealed condition alloy (803 K/1 h, cooled at the furnace). These condition alloys were selected to be tensile tested such to cover the full range of microstructures described above based on the hardness measurements of T3 curve in Figure 2, i.e. over-aged, peak-aged and super-aged conditions.

The annealed alloy (A) and solid solution treated alloy (B) exhibit low resistance compared to T6 heat-treated alloys once that they have not fine precipitates that act as an effective barrier to the movement of the dislocations. The formation of Mg and Si clusters followed by precipitation leads to an increase of the yield stress [7], such as can be seen in the over-aged (C) condition. However, it is possible to observe that it has some influence on the yield stress, but does not change meaningfully the development of the dislocation glide.



Figure 5. Measured engineering stress-strain curves of AA6061 alloys in different processing conditions: annealed alloy (A), solid solution treated (B), artificial aged for 1 hour (C), 18 hours (D) and 30 hours (E).

Since the microstructure consist of nanoscale β " precipitates homogenously distributed in the matrix [6], at the peak-aged alloy (D) the yield stress increase speedily along the aging time, see Figure 5.

In the super-aged condition (E), the resistance decreases due to the formation of coarsened β -Mg₂Si. As the particles loose coherency with the matrix, such as annealed (A) and super-aged (E) alloys, the resistance decrease due to a shift from precipitate sharing to Orawan looping [7]. Moreover, the elongation at fracture exhibits an inverse behavior of the strength. Increasing the hardness and the strength, the elongation decreases and the formability of the alloys consequently reduces.

4. CONCLUSIONS

In this study, commercial AA6061 alloy was solid solution treated and artificial aged at different conditions and the effect of aging time on mechanical properties were determined. The subsequent conclusions are obtained:

(1) Solid solution temperature of 768 K is not enough to promote super-saturation of the matrix even with a higher time of treatment due to the slow kinetics to dissociate the intermetallic particles. However, to this particular alloy, the temperature of 803 K is effective to dissociate the intermetallic particles.

(2) Peak-aging conditions are reached after solution treatment at 803 K/90 min and artificial aging at 433 K/18 hours.

(3) The nature of the precipitates changes the hardness values and the tensile properties of the alloys, such as the yield stress and ductility.

(4) It is important to find a good relationship between the resistance and formability with the T6 heat treatment based on the alloy application.

5. REFERENCES

[1] Murtha, S. J., "New 6XXX aluminum alloy for automotive body sheet applications". SAE Technical Paper Series. Int. J. Mater. Manuf., v. 104, p. 657–66, 1995.

[2] Abis, S., Boeuf, A., Caciuffo, R., Fiorini, P., Magnani, M., Melone, S., Rusticheli, F., Stefanon, M., "Investigation of Mg₂Si precipitation in an Al–Mg–Si alloy by small angle neutron scattering". Journal of Nuclear Materials, v. 135, p. 181–9, 1985.

[3] Buha, J., Lumley, R. N., Crosky, A. G., Hono, K., "Secondary precipitation in an Al–Mg–Si–Cu alloy". Acta Materialia, v. 55, p. 3015–24, 2007.

[4] Edwards, G. A., Stiller, K., Dunlop, G. L., Couper, M. J., "The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys". Acta Materialia, v. 46, p. 3893-904, 1998.

[5] Miao, W. F., Laughlin, D. E., "Precipitation hardening in aluminum alloy 6022". Scripta Materialia, v. 40(7), p. 873-8, 1999.

[6] Yassar, S. R., Field, P. D., Weiland, H., "Transmission electron microscopy and differential scanning calorimetry studies on the precipitation sequence in an Al–Mg–Si alloy: AA6022". Journal of Material Research, v. 20(10), p. 2705–11, 2005.

[7] Ozturk, F., Sisman, A., Toros, S., Kilic, S., Picu, R. C., "Influence of aging treatment on mechanical properties of 6061 aluminum alloy". Materials & Design, v. 31, p. 972-5, 2010.

[8] Maisonnette, D., Suery, M., Nelias, D., Chaudet, P., Epicier, T., "Effects of heat treatments on the microstructure and mechanical properties of a 6061 aluminium alloy". Materials Science and Engineering A, v. 528, p. 2718-24, 2011.

[9] Mrówka-Nowotnik, G., "Influence of chemical composition variation and heat treatment on microstructure and mechanical properties of 6xxx alloys". Archives of material science and engineering, v. 46, p. 98-107, 2010.

IMPLEMENTACIÓN DE LÍQUIDO IÓNICO EN DISPOSITIVOS ANALÍTICOS MICROFLUÍDICOS BASADOS EN PAPEL CON OPTODOS SELECTIVOS DE IONES.

<u>I. Lorente¹, N. Salán</u>

Escuela Superior de Ingenierías Industrial, Aeroespacial y Audiovisual de Terrassa (ESEIAAT), Universidad Politécnica de Cataluña (UPC) 08222 Terrassa, Barcelona.

itzel.lorente@estudiant.upc.edu

Resumen: En el siguiente texto se presenta el desarrollo de la implementación de Optodos Selectivos de Iones plastificados (de sus siglas en inglés, ISOs) combinados con Líquido Iónico (IL) en Dispositivos Analíticos Microfluídicos basados en papel (µPADs), para llevar a cabo la determinación selectiva colorimétrica de los aniones cloruro (Cl⁻) en medios como el agua mineral.

El uso de µPADs aportará muchas ventajas respecto a los métodos actuales de detección de Cl⁻, como por ejemplo: mayor rapidez de ejecución, más respeto con medio ambiente y menor coste de fabricación. Además, la utilización de Líquidos Iónicos aumenta la capacidad de los ISOs para detectar dichos aniones, lo que se traduce en la obtención de señales colorimétricas más vívidas sobre los sustratos de papel.

Palabras clave: detección Cl⁻, ISO, líquido iónico, µPADs, señales colorimétricas

1. INTRODUCCIÓN.

Los aniones de cloro se encuentran distribuidos en la naturaleza en forma de sales de sodio, potasio o calcio, pero también juegan un papel muy importante en otros medios, como por ejemplo en el agua mineral. Por este motivo, es importante determinar la calidad y cantidad de dichos iones, ya que pueden reaccionar con elementos metálicos y formar sales solubles, que incrementan los niveles de metales perjudiciales para la salud humana en el agua y causar corrosión en los tubos metálicos.

Adicionalmente, cabe destacar algunos de los métodos recientes para evaluar la cantidad del anión cloruro en el agua mineral, como son la cromatografía, la electroquímica, la espectrometría y la colorimetría. Concretamente, la técnica actual aplicada por la Asociación Oficial de Química Analítica (AOAC) es la espectrometría con sal de mercurio [1], procedimiento que no puede ser empleado de forma rutinaria porque ofrece desventajas, como la utilización de agentes tóxicos o el manejo de instrumentos caros. Así pues, tras la marcada necesidad de desarrollar nuevos métodos de evaluación, este trabajo propone una detección puntera mediante la implementación de ISOs plastificados con PVC combinados con Líquido Iónico (IL) en µPADs. Esta herramienta analítica, basada en papel, ofrece múltiples ventajas y ha ganado mucha popularidad en los últimos años por ser respetuosa con la naturaleza, de bajo coste, fácil fabricación y de ligera portabilidad. También, su estructura porosa y la naturaleza hidrofílica de la celulosa permiten el transporte de muestras de forma pasiva, sin bombeo por

acción capilar, en contraste con los sistemas microfluídicos convencionales que requieren bombeo activo. Todos estos beneficios han expandido, en gran medida, los campos de aplicación de los μ PADs, incluyendo el diagnóstico médico, el análisis ambiental y el control de la calidad de los alimentos. Asimismo, la mayoría de las aplicaciones relacionas con el uso de este dispositivo se han llevado a cabo mediante ensayos colorimétricos, porque permiten detectar todo tipo de iones gracias al cambio de color obtenido a partir de la reacción química entre el analito y el agente colorimétrico. Esta transformación se detecta muy fácilmente encima del papel, ya sea a simple vista, con una cámara digital o con teléfonos inteligentes [2,3].

Por otro lado, los Optodos Selectivos de Iones plasticados (ISOs) son utilizados para llevar a cabo la detección óptica de diversas especies de iones. Su metodología se basa en una reacción de equilibrio entre una membrana polimérica inmiscible en agua y una fase acuosa [4]. Además, aunque normalmente la membrana polimérica orgánica cuente con un receptor específico de iones dopado (ionósfera), en este trabajo se ha sintetizado líquido iónico en un optodo aniónico de cloruro de polivinilo (PVC), lo que ha permitido obtener una favorecedora diferencia respeto a las membranas convencionales: una concentración muy elevada de de colorante, aproximadamente moléculas 300 mmol/kg, mientras que normalmente su valor oscila entre 5-50 mmol/kg, por lo que se ha podido preparar una membrana muy delgada, con suficiente sensibilidad y una excelente reversibilidad de la respuesta [3,5,6].

Finalmente, hay que mencionar que la detección de los iones objetivo (Cl⁻) se lleva acabo mediante una extracción del ion en la fase orgánica acompañada de una protonación, que genera una señal óptica en la membrana ISO, permitiendo detectar los aniones objetivo. Asimismo, los ISOs dopados con IL utilizados son nanopartículas; tamaño que proporciona un tiempo de respuesta extremadamente rápido para los iones Cl⁻ en comparación a los ISOs basados en películas, que son robustos, voluminosos y con un tiempo de respuesta bastante largo para el ensayo basado en µPAD [7].

2. MÉTODO EXPERIMENTAL.

Preparación y caracterización de membranas de PVC plastificadas a base de líquido iónico teñido.

En primer lugar, mediante un intercambio de iones se sintetizó el líquido iónico con el colorante ($[P_{66614}]_2[NP]$). Seguidamente, el cocktail sintético se mezclo con PVC y un surfactante (Pluronic F-127) y fue disuelta en THF. Posteriormente la mezcla fue agitada en un vórtice de agua [8]. Todo este procedimiento se muestra en la primera figura.



Figura 1: Proceso para sintetizar las membranas de PVC plastificadas a base de líquido iónico teñido.

La relevancia de utilizar surfactante recae en su composición hidrofóbica y hidrofílica, que permite formar nanopartículas. Concretamente, la primera interactúa con otros componentes hidrofóbicos para ayudar a construir el núcleo de la nanoesfera de los ISOs, mientras que la zona hidrofílica evita que las partículas de ISO colisionen y se fusionen entre si. La estructura formada se muestra de forma esquemática en la segunda figura.



Figura 2. Estructura esquemática del surfactante.

Por último, para corroborar que el uso de surfactante Pluronic F-127 fue efectivo y se habían formada nanopartículas ISOs, se analizó el tamaño y el índice de polidispersión (PDI) de las mismas mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS, de sus siglas en inglés: Dynamic Light Scattering). Los resultados obtenidos, mostrados tercera figura, indicaban un diámetro de partícula pequeño y un PDI bajo, por lo que las nanoesferas obtenidas podían ser utilizadas en impresoras de inyección de partículas, ya que su tamaño es inferior a una centésima parte del diámetro del



orificio de la boquilla de la impresora (~20 μ m) [7,9]. **Figura 3**. Resultados del diámetro y del índice de polidispersión (PDI) de las nanoesferas ISOs.

Preparación y caracterización de los µPADs

El papel utilizado para el desarrollo de los μ PADs fue el papel de filtro Advantec 5C. Sobre él, mediante una impresora 3D, se inyectó una barrera de cera para crear una zona hidrofóbica y delimitar el área de reacción de los ISOs. Posteriormente se calentó el conjunto a 150°C, durante aproximadamente cinco minutos, con una plata caliente para que la cera fluyera hasta la parte opuesta del papel (figura cuatro) [4].



Figura 4. Representación esquemática de la metodología utilizada para inyectar completamente la cera en los μ PADs

Ensayo Cl⁻ con µPADs.

En primer lugar, se añadieron encima de los μ PAD 5 μ L de solución tampón (MES/NaOH, pH=6) para evitar cambios de pH. Seguidamente, para obtener un color más intenso, se añadieron dos gotas, de 5 μ L cada una, del cocktail iónico (membranas de PVC basadas

 $[P_{66614}]_2[NP])$, con un intervalo de quince minutos entre ellas. Después, se aplicaron diferentes concentraciones de 5µL de la solución NaCl y al cabo de poco se obtuvieron las condiciones de equilibrio, que se apreciaron mediante las señales ópticas de cambio de color: de azul a naranja. Este hecho confirmaba la detección de Cl⁻ en los µPADs por primera vez, mediante la implementación de Optodos Selectivos de Iones plastificados combinados con líquido iónico. Adicionalmente, tal y como se muestra en la figura 5, la intensidad de color va ligada a la concentración de la muestra: a más concentración, más cambio de color.



Figura 5. Señal óptica obtenida tras la detección del anión cloruro.

De forma posterior, los sustratos de papel fueron escaneados mediante el uso del software ImageJ y se obtuvieron los valores numéricos de intensidad de color de la región ISO en la escala de color RGB (del inglés Red, Green, Blue – Rojo, Verde, Azul) para cuantificar la respuesta colorimétrica. Después, a partir de la ecuación (1), los valores de intensidad de color RGB adquiridos se convirtieron a coordenadas de color HSV (del inglés Hue, Saturation, Value – Matiz, Saturación, Valor). Concretamente, fue el valor de matiz el utilizado como parámetro de señal colorimétrica principal, ya que representa como un grado de ángulo (de 0° a 360°) los diferentes valores. [4 - 10].

$$R = MAX; H = 60 \times \left(\frac{G - B}{MAX(R, G, B) - MIN(R, G, B)}\right)$$
$$G = MAX; H = 60 \times \left(\frac{R - B}{MAX(R, G, B) - MIN(R, G, B)}\right) + 120$$
$$B = MAX; H = 60 \times \left(\frac{R - G}{MAX(R, G, B) - MIN(R, G, B)}\right) + 120$$

Ecuación 1. Transformación RGB a HSV. (1)

3. RESULTADOS.

Para poder evaluar la efectividad y fiabilidad del optodo desarrollado, se analizó su sensibilidad y selectividad, dos factores cruciales para determinar la extrapolación del optodo a campos reales.

Sensibilidad

Para analizar la sensibilidad, se aplicaron sobre la zona de análisis de los μ PAD once muestras de NaCl de diferentes concentraciones, con el fin de obtener la curva de calibración representada en la figura seis.

Como resultado, se confirmaba nuevamente la detección satisfactoria del anión cloruro, no obstante su extrapolación a campos reales no era posible, ya que la reproducibilidad era insuficientemente debido a que la curva no moldeaba una figura sigmoidea en forma de "S", sino que era abrupta: la intensidad del color debía ser gradual y aumentar con la concentración, pero no sucedía así. Además, el error representado por las desviaciones estándar en algunas concentraciones era excesivamente grande para ser aceptado, como por ejemplo en las de 1M o 0.05M que eran muy superiores a la media. [11]



Figura 6. Curva de calibración de la sensibilidad. Las barras de erros representan las desviaciones estándar.

Selectividad

El análisis de la selectividad del optodo se llevó a cabo mediante un mecanismo de coextracción: las concentraciones de diferentes muestras de aniones (Cl⁻, $SO_4^{2^-}$, Br⁻, SCN⁻) se variaron bajo un pH constante para obtener los cambios de espectros de absorción, a partir de los cuales se desarrolló la curva de calibración que se muestra en la figura siete. En ella, la respuesta se analiza en función de log C, siguiendo la teoría establecida del optodo.

También, tal y como se ha mencionado, la presente membrana de PVC respondió a los aniones a través del mecanismo de coextracción y la secuencia de selectividad siguió mínimamente la serie de Hofmeister (clasificación de los iones en función de su capacidad para eliminar la sal o las proteínas). A tal efecto, los aniones relativamente lipófilos, como por ejemplo los de sulfocianuro (SCN⁻), fueron más receptivos, por lo que se obtuvo una respuesta razonable para una membrana sin ionosfera.

No obstante, el grado de deprotonación (α) obtenido mediante el valor del matiz en cada caso, se mantiene en un valor similar para todos los iones analizados, este hecho es porque durante el equilibrio del sistema ocurrió la evaporación de la muestra debido al efecto de la temperatura y la humedad exterior. Como resultado, hubo un aumento de la concentración de anión, de modo que la cantidad de aniones (básicamente, de Br⁻ y SCN⁻) fue más alta de la esperada y no siguieron claramente las series de Hofmeister ($SO_4^{-2} > CI^- > Br^- > SCN^-$). Así pues, aunque se haya obtenido la respuesta teórica de los aniones, ésta no fue suficiente para aplicarlo en un campo real para detectar $CI^-[11 - 12]$.



Figura 7. Curva de la Selectividad de las diferentes muestras de aniones. Las barras de erros representan las desviaciones estándar.

4. CONCLUSIONES

La implementación sobre μ PADs de una membrana plastificada ISO a base de PVC y líquido iónico para detectar, por primera vez, el anión cloruro se logró con éxito. No obstante, se concluyó que se han de aplicar mejoras en el dispositivo final para poder usarlo en un ámbito real, como el análisis del agua mineral.

Concretamente, la sensibilidad del ISO debería mejorarse en futuros experimentos mediante el uso de tecnologías de impresión (en inglés, inkjet printing technologies), ya que gracias a esta técnica es posible un microdiseño, bien definido y que permite inyectar con precisión el cocktail ISO en los μ PADs, permitiendo así obtener una curva Sigmoidea apropiada y con perfecta reproducibilidad

Por otro lado, para mejorar la selectividad, se debería realizar la laminación completa del dispositivo, ya que evitaría la pérdida de componentes por culpa de la evaporación de la muestra acuosa y mantendría las cantidades [4-11].

5. REFERENCIAS

- Yakoh, A.; Rattanarat, P.; Siangproh, W.; Chailapakul, O. Simple and Selective Paper-Based Colorimetric Sensor for Determination of Chloride Ion in Environmental Samples Using Label-Free Silver Nanoprisms. Talanta 2018, 178, 134–140.
- [2] Ota, R.; Yamada, K.; Suzuki, K.; Citterio, D. Quantitative Evaluation of Analyte Transport on Microfluidic Paper-Based Analytical Devices (MPADs). The Analyst 2018, 143 (3), 643–653.
- [3] Nilghaz, A.; Guan, L.; Tan, W.; Shen, W. Advances of Paper-Based Microfluidics for Diagnostics—The Original Motivation and

Current Status. ACS Sens. 2016, 1 (12), 1382–1393.

- [4] Shibata, H.; Henares, T. G.; Yamada, K.; Suzuki, K.; Citterio, D. Implementation of a Plasticized PVC-Based Cation-Selective Optode System into a Paper-Based Analytical Device for Colorimetric Sodium Detection. The Analyst 2018, 143 (3), 678–686.
- [5] Mistlberger, G.; Crespo, G. A.; Bakker, E. Ionophore-Based Optical Sensors. Annual Review of Analytical Chemistry 2014, 7 (1), 483–512.
- [6] Mikhelson, K. N.; Peshkova, M. A. Advances and Trends in Ionophore-Based Chemical Sensors. Russian Chemical Reviews 2015, 84 (6), 555–578.
- [7] Xie, X.; Mistlberger, G.; Bakker, E. Ultrasmall Fluorescent Ion-Exchanging Nanospheres Containing Selective Ionophores. Analytical Chemistry 2013, 85 (20), 9932–9938.
- [8] Mizuta, T.; Sueyoshi, K.; Endo, T.; Hisamoto, H. Ionic Liquid-Based Dye: A "Dyed Plasticizer" for Rapid and Highly Sensitive Anion Optodes Based on a Plasticized PVC Membrane. Sensors and Actuators B: Chemical 2018, 258, 1125–1130.
- [9] Yamada, K.; Henares, T. G.; Suzuki, K.; Citterio, D. Paper-Based Inkjet-Printed Microfluidic Analytical Devices. Angewandte Chemie International Edition 2015, 54 (18), 5294–5310.
- [10] Cantrell, K.; Erenas, M. M.; de Orbe-Payá, I.; Capitán-Vallvey, L. F. Use of the Hue Parameter of the Hue, Saturation, Value Color Space As a Quantitative Analytical Parameter for Bitonal Optical Sensors. Analytical Chemistry 2010, 82 (2), 531–542.
- [11] Soda, Y.; Shibata, H.; Yamada, K.; Suzuki, K.; Citterio, D. Selective Detection of K⁺ by Ion-Selective Optode Nanoparticles on Cellulosic Filter Paper Substrates. ACS Applied Nano Materials 2018, 1 (4), 1792–1800.
- [12] Shimizu, S.; McLaren, W. M.; Matubayasi, N. The Hofmeister Series and Protein-Salt Interactions. The Journal of Chemical Physics 2006, 124 (23), 234905.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SUPERCONDENSADORES DE SnO2

<u>Miguel Morales¹, Rodrigo Moreno², Juan A. Argüello³</u>

¹ Universidad Politécnica de Madrid (UPM), Calle del Prof. Aranguren, 3, Madrid, miguelmo1996@gmail.com
 ² Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), 28049 Madrid, rmoreno@icv.csic.es
 ³ Universidad Europea, Calle Tajo, s/n, 28670, Madrid, juanalberto.arguello@universidadeuropea.es

Resumen: En este trabajo se aborda el desarrollo y optimización de supercondensadores de dióxido de estaño por medio de deposición electroforética galvanostática en electrodos de grafito y se propone la mejora de los mismos con la adición de nanoplaquetas de grafeno. Se comenzó realizando un estudio estructural, coloidal y reológico de los polvos y suspensiones de partida, se optimizó la obtención de los dispositivos por deposición electroforética, se evaluaron los mejores recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido y se midieron las propiedades electroquímicas por medio de impedanciometría y ensayos de carga y descarga galvanostática por el método de dos electrodos. Finalmente se realizó un estudio de las propiedades electroquímicas en función de la masa de material activo depositada. Se obtuvieron los mejores resultados, 17 $F \cdot g^{-1}$, para supercondensadores producidos a partir de una suspensión acuosa al 1% peso de SnO₂ y 20% peso de GNP relativo a la masa de óxido de estaño.

Palabras clave: Supercondensador, grafeno, dióxido de estaño, deposición electroforética.

1. INTRODUCCIÓN

Los supercondensadores [1], deben su nombre a que poseen una capacidad del orden de magnitud de los faradios, mientras que la de un condensador convencional es del orden de los pico- o mili- faradios. Presentan modos de carga y descarga de carga eléctrica que pueden tender a los de una batería (como los pseudocondensadores), un condensador convencional (como los EDLC) o un comportamiento intermedio entre ambos (como los híbridos) [2,3], siendo sus electroquímicos más destacables parámetros su energía capacidad. y potencia específica. Su composición básica consiste en dos electrodos conductores, un separador y un electrolito.

Estos dispositivos son cada vez más populares debido a su capacidad de emitir una elevada densidad de potencia en comparación con baterías y pilas de combustible, lo que los hace muy interesantes para su uso en sistemas que requieran de un gran almacenamiento de energía y un suministro de ésta rápido, como por ejemplo en coches eléctricos, así como para paliar la dependencia que existe de los combustibles fósiles, su pronta escasez [4] y su impacto medioambiental.

El objetivo principal de este trabajo fue el de optimizar la preparación de supercondensadores pseudocapacitivos de SnO₂ sobre electrodos de grafito mediante deposición electroforética en medio acuoso y su posterior caracterización microestructural y electroquímica.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Como electrodos se usaron láminas de grafito comercial suministrados por Mersen Ibérica (España), con espesores de 0.2 mm.

El SnO₂ empleado fue un polvo comercial cedido por una empresa, lo que hizo necesaria su completa caracterización. Las nanoplaquetas de grafeno (GNP) empleadas en este trabajo fueron suministradas por Nanoinnova Technologies S.L. (España). Poseen un porcentaje de oxidación en torno al 2%, una superficie específica de 101 m²·g⁻¹ y una densidad de 0.2 g·ml⁻¹.

Como dispersante se utilizó una sal amónica de ácido poliacrílico (Duramax D-3005, Rohm and Haas, E.E.U.U). Tiene un peso molecular de aproximadamente 2400 g.mol⁻¹ y una densidad de 1.16 $g \cdot cm^{-3}$.

Las mediciones del tamaño de partícula se llevaron a cabo con el equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern, Reino Unido) utilizando la técnica de dispersión de luz dinámica que mide la difusión de partículas en movimiento Browniano. Para las medidas de potencial zeta se utilizó el mismo equipo Zetasizer Nano ZS empleando como electrolito inerte una disolución acuosa de KCl 10⁻² M, variando el pH y el porcentaje de dispersante.

Las suspensiones se prepararon con agua desionizada optimizado previamente los parámetros de porcentaje de dispersante, pH y tiempo de mezclado por ultrasonidos (Dr. Hielscher UP400S, Alemania). Se varió la concentración en peso del polvo de SnO₂ y se trató la adición de GNP con la intención de mejorar las propiedades electroquímicas del producto final.

El estudio reológico de las suspensiones se realizó en base al contenido en sólidos y la concentración de dispersante, que se varió empleando concentraciones en peso de 0%, 0.5% y 1%. Las medidas se realizaron en un ciclo de medida hasta una velocidad de cizalla máxima de 1000 s⁻¹ durante 1 min con tiempos de subida y bajada de 5 min usando un sistema de medida DC60/2 y el reómetro MARS (Thermo Haake, Alemania).

Para la preparación de depósitos de material activo en el electrodo de grafito se empleó la técnica de deposición electroforética. Se utilizó una fuente de alimentación Keithley 2611 (Reino Unido) en condiciones de densidad de corriente (intensidad) constante.

Se realizaron observaciones por microscopía electrónica de barrido en los electrodos con material ya depositado empleando el microscopio FE-SEM Hitachi S-4700 (Japón).

Para la realización de las medidas de análisis electroquímico, se utilizó el potenciostato Autolab de la casa Metrohm (Suiza) y un electrolito de Na_2SO_4 1 M.

Por un lado, se realizaron medidas de espectroscopia de impedancia. Gracias a esta técnica se pudo hallar el $R_{esr,}$ la resistencia total del dispositivo, por medio de diagramas de Nyquist.

Por otro lado, se realizaron medidas de cronopotenciometría cíclica de donde se obtuvieron curvas de carga y descarga galvanostática (CDG) con las que se pudieron hallar valores de capacidad, energía y potencia específicas. El método seleccionado fue el de dos electrodos [5].

Para el cálculo de la capacidad específica en unidades de $F \cdot g^{-1}$ se valió de la curva de carga y descarga de acuerdo con la ec. 1.

$$C_{esp} = \frac{I \cdot t}{m \cdot V} \qquad \text{ec. 1}$$

donde m es la masa del material activo, V es la diferencia de potencial tras V_{drop} , que corresponde a la caída de potencial, relacionada con la resistencia en serie equivalente y que se produce tras haberse cargado al máximo el dispositivo e iniciado la descarga, t es el tiempo de descarga después del V_{drop} , e I es la intensidad aplicada.

Para el cálculo de la energía y la potencia específica se hizo uso de la ec. 2 y la ec. 3:

$$E = \frac{1}{2} \cdot C_{esp} \cdot V^2 \qquad \text{ec. 2}$$

donde E es la energía específica del supercondensador, C_{esp} es la capacidad específica y V la diferencia de potencial.

$$P = I \cdot V = \frac{E}{t} \qquad \text{ec. 3}$$

donde t es el tiempo de descarga después del V_{drop} y E la energía almacenada en el dispositivo.

3. RESULTADOS

Caracterización del polvo de SnO2

Para la caracterización del tamaño de partícula, se tuvo en cuenta la variable del tiempo de sonicación en la eficacia de la dispersión debido a la estrecha dependencia entre estos dos conceptos. Las medidas se realizaron para tiempos de 1, 2 y 3 minutos considerando las proporciones de número de partículas detectadas (Figura 1) por el haz láser en función del rango de tamaño.

Como se observa en la Figura 1

Figura 1, existe un único pico en el rango de los 100 nm para todos los tiempos de sonicación por lo que se decidió que el tiempo de sonicación ideal era de 1 min.



Figura 1. Número relativo de partículas en función del tamaño del óxido de estaño para tiempos de 1, 2 y 3 min de ultrasonidos.

Caracterización y optimización de la suspensión

La Figura 2 y la Figura 3 representan el potencial zeta frente al valor del pH y al porcentaje de dispersante para pH natural, respectivamente. El punto isoeléctrico tiene lugar a un pH ~ 4.5 y la adición de 1% de dispersante permite mejorar la estabilidad con valores absolutos de potencial zeta > 55 mV, por lo que se seleccionaron estas condiciones como las óptimas para la preparación de suspensiones para la EPD.



Figura 2. Potencial zeta del óxido de estaño vs pH.

Del estudio reológico, realizado con suspensiones que contenían un 40% en peso de sólido de SnO_2 y sometidas a 1 minuto de ultrasonidos, se obtuvieron las curvas mostradas en la Figura 4. De éstas se extrae que el porcentaje de dispersante al cual se consigue dispersar totalmente las partículas en suspensión es 1%

ya que sin defloculante la viscosidad es muy elevada y la curva muestra un comportamiento plástico. Las suspensiones dispersadas con 0.5% de defloculante muestras valores muy bajos de viscosidad, pero cierta tixotropía, que desaparece totalmente con 1% de defloculante, en cuyo caso la viscosidad es mínima y el comportamiento es prácticamente newtoniano.



Figura 3. Potencial zeta del SnO_2 vs porcentaje de dispersante.



Figura 4. Tensión de cizalla vs velocidad de cizalla de suspensiones de dióxido de estaño con contenidos de (a) 0%, (b) 0.5% y (c) 1% de dispersante.

Preparación de los recubrimientos por EPD

Los ensayos de EPD se realizaron con parámetros optimizados (1 min de sonicación y 1% en peso de dispersante). Se realizó un estudio de la masa depositada en función de la intensidad de corriente y el tiempo de deposición para suspensiones de 5% y 1% en peso de SnO_2 y 1% en peso de SnO_2 con un 20%, de GNP relativo a la masa de estaño (Figura 5). Los incrementos de masa de todas las deposiciones presentaron un aumento lineal con el aumento del

tiempo de deposición y de densidad de corriente (sin llegar a la intensidad de saturación). Además, se observa que los depósitos son homogéneos para una masa mínima.



Figura 5. Depósitos y masa depositada en depósitos realizados por EPD de suspensiones acuosas al 1% de SnO_2 más 20% de GNP relativo al polvo de estaño vs tiempo de deposición y vs densidad de corriente.

Se observaron por SEM los depósitos con concentración 1% en peso de SnO_2 (Figura 6a), y 1% de SnO_2 más 20% de GNP relativo al estaño (Figura 6b), en condiciones de tiempo e intensidad de corriente óptimas. Se observa gran homogeneidad y porosidad en los depósitos y para la suspensión con GNP una preferencia de deposición por parte de éstas frente al SnO_2 .



Figura 6. Imágenes del SEM para depósitos de (a) 1% en peso de SnO_2 y (b) 1% de SnO_2 más 20% de GNP relativo al polvo de óxido de estaño.

Caracterización y optimización del material activo depositado

Se realizó un estudio en función de la masa depositada con el mejor depósito obtenido: electrodos provenientes de una suspensión al 1% de SnO₂ + 20% de GNP. Las masas depositadas en los electrodos fueron: m1= 0.0056 g; m2= 0.0082 g y m3= 0.0116 g. El mejor resultado de este estudio se comparó con el mejor resultado de los electrodos provenientes de suspensiones sin GNP, 1% en peso de SnO₂ cuya masa depositada es m_{sno2}= 0.0067 g.

www.sociemat.es/Material-ES

En la Figura 7 se pueden ver las curvas de CDG del estudio de masa correspondiente a m1 a distintos valores de intensidad específica. Se observa que para intensidades específicas menores en la descarga se manifiesta el comportamiento pseudocapacitivo del dispositivo y en la fase de carga, la curvatura indica cierta descomposición del electrolito.



Figura 7. Curvas CDG para el depósito m1 al 1% en peso de $SnO_2 + 20\%$ de GNP relativo a la cantidad de óxido de estaño.

En la Figura 8 se evidencia la influencia de la masa del depósito por medio de una gráfica de capacidad específica frente a intensidad específica. Se observa que los valores máximos de capacidad se obtienen con m1, siendo el mejor valor igual a 17 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ para valores de intensidad específica mínimos, mientras que el mejor valor obtenido para un supercondensador producido desde una suspensión sin GNP con masa de material activo, m_{sno2}, comparable a m1, es de 7 $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$.



Figura 8. Curvas de capacidad específica frente a intensidad específica con distintas masas de material activo para depósitos al 1% de $\text{SnO}_2 + 20\%$ de GNP relativo al polvo de óxido de estaño.

En la Figura 9 están representados los diagramas de Nyquist para las tres masas, cuyos comportamientos son similares, no así las resistencias en serie equivalentes R_{esr} : para m1 fue de 0.85 Ω , para m2 de 1 Ω y para m3 de 1.25 Ω , lo que indica que a mayor material activo depositado mayor resistencia presentará el dispositivo.

Finalmente, la Figura 10 ofrece una comparativa por medio de un diagrama de Ragone de la influencia de la masa depositada y de la adición de GNP en las propiedades electroquímicas del supercondensador donde se observa que, para masas comparables m1 y m_{sno2} , los valores de energía específica obtenidos para el depósito m1 que contiene GNP son muy superiores.



Figura 9. Diagramas de Nyquist a distintas masas de material activo para depósitos al 1% de $SnO_2 + 20\%$ de GNP relativo al polvo de estaño.



Figura 10. Diagrama de Ragone comparativo con distintas masas de material activo y distinta composición.

4. CONCLUSIONES.

Se ha conseguido optimizar la preparación de pseudocondensadores de SnO_2 sobre electrodos de grafito mediante deposición electroforética. Se concluye que, a mayor masa de material activo depositado, peores propiedades electroquímicas se obtienen y, además, la adición de GNP contribuye a una gran mejora de las mismas, siendo el mejor valor sin éstas de 7 $F \cdot g^{-1}$ y de 17 $F \cdot g^{-1}$ para el mejor depósito con GNP.

5. REFERENCIAS.

- B. E. Conway, Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications. New York: Kluwer Academic, 1999.
- [2] J. A. A. García-Pertusa, "Síntesis de óxido de manganeso con derivados grafénicos para electrodos en supercondensadores," Tesis Doctoral, Universidad Europea, Madrid, 2016.
- [3] I. Shown, A. Ganguly, L.-C. Chen, and K.-H. Chen, "Conducting polymer-based flexible supercapacitor," *Energy Sci. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 2–26, Jan. 2015.
- [4] J. A. Argüello, "Vigilancia tecnológica fotovoltaica desarrollo de un portal web," 2010.
- [5] P. Yang and W. Mai, "Flexible solid-state electrochemical supercapacitors," *Nano Energy*, vol. 8, pp. 274–290, 2014.

EFECTO DE LA TEMPERATURA DE DEFORMACIÓN EN LA TRANSFORMACIÓN BAINÍTICA DURANTE TRATAMIENTOS DE "AUSFORMING"

<u>A. Eres-Castellanos</u>¹, F. G. Caballero¹, C. Garcia-Mateo¹,

¹Departamento de Metalurgia Física, Centro Nacional de investigaciones metalúrgicas, Avda. Gregorio del Amo 8, Madrid 28040, España, aeres@cenim.csic.es

Resumen: En el ámbito siderúrgico, se conoce el "ausforming" como el proceso por el cual se deforma plásticamente la austenita previamente a la transformación bainítica o martensítica. Este tratamiento termomecánico se plantea como una solución tecnológica para desarrollar el concepto de bainita nanoestructurada en aceros de contenido medio en carbono, pero antes es necesario estudiar el efecto que la deformación plástica tiene en la transformación a temperaturas intermedias y bajas. Mediante el uso combinado de dilatometría de alta resolución, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, se ha estudiado el efecto que la temperatura de deformación tiene en la reacción bainítica en un acero de contenido medio en carbono (0.4. % en peso). Se ha observado que a bajas temperaturas de deformación hay una alteración de la transformación bainítica en la que su carácter isótropo se pierde completamente y la microestructura pasa a estar altamente ordenada.

Palabras clave: bainita, ausforming, caracterización microestructural

1. INTRODUCCIÓN.

La denominada bainita de baja temperatura o nanobainita ha demostrado tener una excelente combinación de propiedades mecánicas, con límites elásticos de hasta 1.4GPa, tensiones de rotura de 2.2 GPa y aproximadamente un 30% de alargamiento a rotura [1], todo ello gracias a que la microestructura se compone de placas de ferrita bainítica de escala nanométrica y austenita retenida sobresaturada en carbono. Sin embargo, para favorecer la transformación a baja temperatura y conseguir este tipo de microestructuras es habitual que se utilice altos contenidos en carbono (0.6-1 % C en peso), lo cual limita su aplicación industrial, ya que obliga a utilizar tratamientos isotérmicos muy largos, por no hablar de los problemas de soldabilidad a los que están asociados.

Con el objetivo de transferir el concepto de bainita nanoestructurada a aceros con un mayor rango de implementación industrial, el ausforming se ha contemplado como una buena alternativa. Se trata de un proceso termomecánico en el que la austenita, previamente a la transformación martensítica o bainítica, se deforma plásticamente. [2].

Entre otros beneficios, la deformación de la austenita conlleva una disminución de la temperatura martensítica de transformación [3-5], Ms, lo que permite una disminución de la temperatura a la que se puede realizar el tratamiento isotérmico para la obtención de bainita. Además, la austenita endurecida por la deformación favorecerá el refinamiento de la microestructura final [6, 7]. Por esos motivos, se erige como una alternativa viable para la obtención de bainita nanoestructuradas en aceros de contenido medio en carbono [8].

Aun así, hay que tener en cuenta que este tipo de tratamientos termomecánicos conlleva la aceleración de

cualquier tipo de transformación, ya sea reconstructiva (ferrita-perlita) o displaciva (bainita-martensita), debido al aumento del área de fronteras de grano por unidad de volumen y al aumento de la densidad de dislocaciones [9-11]. Por este motivo, para que el ausforming tenga éxito, el acero seleccionado debe tener templabilidad suficiente.

Hay que considerar también la posibilidad de la estabilización mecánica de la austenita, término utilizado para referirse al fenómeno por el cual la bainíta y la martensita no pueden formarse a partir de una austenita excesivamente deformada. Esto ocurre porque la transformación displaciva que rige la transformación bainítica a partir de austenita, requiere el movimiento de intercaras del tipo "glissile", cuyo movimiento puede ser retrasado o impedido por la deformación plástica y la presencia de una alta densidad de dislocaciones [12, 13].

En este estudio, un acero de contenido medio en carbono ha sido sometido a tratamientos de ausforming, a diferentes temperaturas de deformación, y se han comparado con un tratamiento isotérmico, demostrando que la deformación puede ocasionar transformaciones altamente anisótropas, dificultando la interpretación de los resultados.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Para este trabajo se ha seleccionado un acero comercial, SCM40, suministrado por Sidenor, el cual contiene un 0.4 % en peso de carbono y un alto contenido en silicio (3 % Si en peso), además de cierta cantidad de elementos como Mn y Cr para el control de su templabilidad. Los ensayos de dilatometría y de ausforming se realizaron en un dilatómetro de alta resolución tipo Bahr 805D, usando probetas cilíndricas de 10 x 5 mm³.

El análisis de difracción de rayos X sobre las microestructuras obtenidas tras los diferentes tratamientos, permitió no solo la identificación de las distintas fases, sino también su fracción volumétrica y sus correspondientes parámetros de red. El equipo utilizado para este propósito es un difractómetro de rayos X Bruker AXS D8, con radiación de Co trabajando a 30mA y 40kV en un rango 20=35-135°. Las integrales de las intensidades de los picos (002), (112) y (022) en el caso de la ferrita y de los picos (200), (220) y (311) para la ferrita se han utilizado para cuantificar las fracciones y parámetros de red de dichas fases.

Se empleó un microscopio electrónico de barrido FEG-SEM JEOL JSM-6500, operando a 10kV para evaluar la microestructura en la parte central de las muestras en ambas secciones (transversal y longitudinal), ya que, en el caso de los ensayos de deformación, zona en la que las deformaciones plásticas locales son más cercanas a la deformación macroscópica debido al fenómeno de embarrilamiento [14].

La preparación metalográfica de las muestras para su análisis tanto en rayos X como en el FEG-SEM se realizó de acuerdo a procedimientos estándar ampliamente descritos en otros trabajos [15].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Tratamientos sin deformación, isotérmicos.

Los tratamientos isotérmicos se realizaron tras austenizar completamente a 990° durante 4 minutos y enfriar hasta la temperatura isotérmica, tal como se muestra en la Figura 1. Las velocidades de enfriamiento seleccionadas son lo suficientemente altas como para evitar la formación de ferrita/perlita previamente al tratamiento isotérmico. El tratamiento isotérmico seleccionado para la formación de bainita en este estudio es de 300°C durante 1h. La temperatura seleccionada es ligeramente superior a la Ms, estimada experimentalmente como 280°C, y el tiempo de 1h es más que suficiente para permitir que la transformación bainítica llegue a su fin.

La señal dilatométrica obtenida durante el tratamiento térmico, ver Figura 2, es una típica curva sigmoidal, en la cual se observa un aumento del cambio relativo de longitud a medida que la transformación va progresando, y que está directamente relacionado con el aumento en el volumen que tiene lugar durante la transformación de una red cristalina FCC (austenita) a BCC/BCT (ferrita bainítica)[16].

En la Figura 3 se muestra un ejemplo de la microestructura obtenida tras este tratamiento, la cual está formada por placas de ferrita bainítica (α) ultrafina y por austenita.



Figura 1. Boceto del tratamiento térmicos y termomecánicos realizados, representados por una línea discontinua y una línea continua, respectivamente. T_{DEF} es la temperatura de deformación.

En el enfriamiento a temperatura ambiente tras la transformación bainítica, no se detectó deviación de la linealidad de la señal dilatométrica, lo cual evidencia que no hubo transformación martensítica durante ese paso.

Tal y como se aprecia en la misma Figura 3, las placas de ferrita bainítica se distribuyen homogéneamente a lo largo de ambas secciones (transversal y longitudinal), evidenciando el carácter completamente isótropo de la transformación en estas condiciones. La austenita se encuentra presente en forma de bloques submicrométrico (γ +) y de láminas delgadas (γ ++) entre las placas de ferrita bainítica. Además, el análisis de difracción de rayos X ha confirmado que la microestructura se compone únicamente de estas dos fases y con una distribución de $85\pm3\%$ de ferrita bainítica y un $16\pm3\%$ de austenita, ver Tabla 1.

Tabla 1. Tabla resumen de las deformaciones plásticas, ε_p , introducidas para cada ensayo, así como de los resultados obtenidos mediante análisis de Difracción de rayos X, donde V_a y V_γ son las fracciones de volumen de ferrita y austenita, respectivamente.

$T_{\rm DEF}/^{\rm o}C$	ϵ_p /%	V_{α} /%	V_γ /%
-	0	85±3	16±3
520	8.1	79±3	21±3
400	8.2	76±3	24±3
300	7.5	74±3	26±3

3.2. Tratamientos con deformación, ausforming

La Figura 1 muestra también el esquema de los tratamientos de ausforming. En todos ellos se austenizaron y se dejaron enfriar hasta las temperaturas de deformación seleccionadas, T_{def} , 520, 400 y 300 °C, una vez alcanzada la mencionada temperatura y tras permitir la estabilización del sistema durante 15 s, se ha aplicado una deformación del 10% en todos los casos.



Figura 2. Señal dilatométrica obtenida durante todos los tratamientos realizados en este estudio.

Tras la deformación, las muestras se enfriaron hasta 300°C, donde se realizó el tratamiento isotérmico durante 1 h. Finalmente, las muestras se enfriaron hasta temperatura ambiente, enfriamiento durante el cual no se observó en ninguno de los casos transformación martensítica. Por lo tanto, la microestructura final se compone única y exclusivamente, como en el caso isotérmico, de ferrita bainítica y austenita.

En referencia a las señales dilatométricas obtenidas durante el paso isotérmico, tras la deformación, ver Figura 2, se puede observar que, para el caso en el cual T_{DEF} =520 °C, la intensidad de la señal disminuye en comparación con el caso sin deformación, aunque todavía presenta una clara expansión. Sin embargo, para las otras dos temperaturas, 400 y 300 °C, sorprendentemente la curva muestra una contracción, un efecto que ha sido reportado previamente para tratamientos que se han realizado bajo tensión constante [17-19], y que se atribuye a un fenómeno de selección de variantes cristalográficas.

La Figura 4 muestra ejemplo de las microestructuras obtenidas tras los tratamientos de ausforming en ambas secciones. Es relevante observar como existe una clara ordenación de las placas de ferrita bainítica en la sección longitudinal, a aproximadamente ± 45 ° de la dirección de deformación, para las dos temperaturas de deformación más bajas, 400 y 300 °C, en las se han observado las contracciones por dilatometría

Finalmente, el análisis de rayos X ha revelado una disminución de la fracción de ferrita bainítica según la temperatura de deformación va disminuyendo, ver Tabla 1, lo que implica que hay un cierto grado de estabilización mecánica.



Figura 3. Microestructuras obtenidas después del tratamiento isotérmico a 300 °C, compuesta de ferrita bainítica (α) y austenita en bloques (γ +) o láminas (γ ++). Cada micrografía corresponde con una sección diferente, a) transversal y b) longitudinal.

4.- CONCLUSIONES.

La isotropía de la transformación bainítica puede ser alterada mediante la deformación plástica de la austenita antes de que la transformación tenga lugar.

El nivel de anisotropía aumenta a medida que la temperatura deformación disminuye.

Además, como era esperado, se ha detectado una disminución de la fracción de ferrita bainítica, relacionada con un fenómeno de estabilización mecánica de la austenita.

5.- RECONOCIMIENTOS.

Los autores agradecen el apoyo del Fondo Europeo de Investigación del Carbón y del Acero en el contrato RFCS-2015-709607, así como a los laboratorios de Transformaciones de fase, Metalografía y Difracción de Rayos X pertenecientes al CENIM/CSIC.



DIRECCIÓN DE COMPRESIÓN

Figura 4. Microestructuras obtenidas después de los tratamientos de ausforming, donde T_{DEF} es la temperatura de deformación correspondiente. Asimismo, a), b) y c) corresponden a las secciones transversales, mientras que d), e) y f) corresponden con las longitudinal.

6.- REFERENCIAS

[1] T. Sourmail, V. Smanio, C. Ziegler, V. Heuer, M. Kuntz, F.G. Caballero, C. Garcia-Mateo, J. Cornide, R. Elvira, A. Leiro, E. Vuorinen, T. Teeri, Novel nanostructured bainitic steel grades to answer the need for high-performance steel components (Nanobain).RFSR-CT-2008-00022, European Commission, Luxembourg, 2013, p. 129.

[2] H.K.D.H. Bhadeshia, Bainite in Steels: Theory and Practice, Maney Publishing, 2015, p. 616.

[3] M. Nikravesh, M. Naderi, G. Akbari, Materials Science and Engineering: A 540 (2012) 24-29.

[4] T.S. Wang, M. Zhang, Y.H. Wang, J. Yang, F.C. Zhang, Scripta Materialia 68 (2013) 162-165.

[5] J. Vivas, C. Capdevila, J.A. Jimenez, M. Benito-Alfonso, D. San-Martin, Metals 7 (2017) 236.

[6] J. Cornide, C. Garcia-Mateo, C. Capdevila, F.G. Caballero, Journal of Alloys and Compounds 577 (2013) S43-S47.

[7] S.B. Singh, H.K.D.H. Bhadeshia, Materials Science and Engineering A 245 (1998) 72-79.

[8] C. Garcia-Mateo, RFCS-2015-709607: "TIANOBAIN: Towards industrial applicability of (medium C) nanostructured bainitic steels", in: L. Duprez, Paul, G., Somani, M. (Ed.) 2016-2020.

[9] B. He, W. Xu, M. Huang, Philosophical Magazine 95 (2015) 1150-1163.

[10] W. Gong, Y. Tomota, M.S. Koo, Y. Adachi, Scripta Materialia 63 (2010) 819-822.

[11] J.G. He, A.M. Zhao, H. Yao, C. Zhi, F.Q. Zhao, Effect of ausforming temperature on bainite transformation of high carbon low alloy steel, in: Y. Han, Y. Wu, X. Liu (Eds.), Materials Science Forum, vol 817, Trans Tech Publications Ltd, 2015, pp. 454-459.

[12] S. Chatterjee, H.S. Wang, J.R. Yang, H.K.D.H. Bhadeshia, Materials Science and Technology 22 (2006) 641-644.

[13] M. Maalekian, E. Kozeschnik, S. Chatterjee, H.K.D.H. Bhadeshia, Materials Science and Technology 23 (2007) 610-612.

[14] A. Shirzadi, H. Abreu, L. Pocock, D. Klobčuar, P. Withers, H. Bhadeshia, International Journal of Materials Research 100 (2009) 40-45.

[15] A. Eres-Castellanos, L. Morales-Rivas, A. Latz, F.G. Caballero, C. Garcia-Mateo, Materials Characterization (2018).

[16] C.N. Hulme-Smith, I. Lonardelli, A.C. Dippel, H.K.D.H. Bhadeshia, Scripta Materialia 69 (2013) 409-412.

[17] A. Matsuzaki, H.K.D.H. Bhadeshia, H. Harada, Acta Metallurgica Et Materialia 42 (1994) 1081-1090.

[18] J.R. Yang, L.C. Chang, Materials Science andEngineeringa-StructuralMaterialsPropertiesMicrostructure and Processing 223 (1997) 158-167.

[19] S. Babu, H. Bhadeshia, Materials Science and Engineering: A 156 (1992) 1-9.

NORMAS DE PRESENTACION DE LA REVISTA "MATERIAL-ES"

<u>A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²</u>

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 en la revista.

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. TITULO.

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 presenta el trabajo 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 mecanografiaran 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 citaran 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:

 Kamdar, M. H., "Embrittlement by Liquid and Solid Metals", Ed. The Metallurgical Society, 1984.

SCIENTIFIC JOURNAL "MATERIAL-ES" GUIDELINES FOR PRESENTATION

<u>A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²</u>

1 Group and address 1, antper@unizere.es 2 Group and address 2

Summary: In the following text are described the guidelines for presenting complete works. (*The format in which this text is presented, serves as an orientation of the work structure*). Failure to comply these guidelines may involve the exclusion of the work from the magazine.

Keywords: keywords that characterize the article content separated by commas.

1. EXTENSION.

Full papers of up to 4 pages (maximum) including all sections will be accepted, according format to these rules. For a correct processing, the resulting file size must be less than 10 MB.

2. GENERAL FORMAT.

The margins will be 2 cm in all cases (upper, lower, right and left). The text must be adjusted to 2 columns (except the Title, Authors and Summary), with 1 cm. spacing between columns. Simple spacing will be used between lines of text leaving a blank line between paragraphs (without bleed), as well as between the heading of each section and the text.

Main text formatted in Times New Roman font size 10.

3. TITLE.

At the top of the first sheet, centered without leaving space. Times New Roman font size 12, caps and **bold**.

4. AUTHORS.

The name of the authors will be centered below the title, leaving a blank line. Times New Roman font size 11 *bold, italics and lowercase*. The name of the author presenting the work should be underlined, and membership in different groups will be indicated by a superscript after the name.

After a blank line, the authors affiliation will be indicated. The rapporteur's e-mail address must be included. Each center's address, if so, will be included in a different line, Times New Roman font size 11.

5. SUMMARY.

It will not exceed 150 words in the English version. It will be placed below the authors after 4 blank lines. The main text in double column will begin after the keywords and two blank lines.

6. HEADINGS.

Different sections headings will be typed in **CAPITAL LETTERS, BOLD** and will be numbered correlatively. Subheadings, if applicable, should be lowercase and underlined.

7. EQUATIONS AND FORMULAS.

It is recommended to type the formulas leaving a blank line before and after them and entering their reference number in parentheses in the right margin.

8.FIGURES AND TABLES.

The figures will appear inserted in the corresponding place of the text.

As a general rule, tables and figures should occupy the column width, although if necessary they can be prepared to cover all the sheet width. The figures, to which reference will be made in the text, will appear numbered correlatively and with a figure foot that will have the structure shown in the following example:

Figure 1. Longitudinal section of the fold 2 A. Fold in the inner elbow side. 2,4x.

The tables will have the same format as the text, placing the corresponding number and title before each table as shown:

 Table 1. Chemical composition of steels.

9.REFERENCES.

They will be cited in the text with the corresponding number in brackets: [1]. They will be presented grouped in the last section. The references will be numbered correlatively in the order they appear in the text, with the following form:

 Kamdar, M. H., "Embrittlement by Liquid and Solid Metals", Ed. The Metallurgical Society, 1984.