# **Naterial-ES** REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

(a) (b) 30µm 30µm (c) 30µm



# **REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES**

**VOLUMEN 6** 

Nº 1

ENERO-MARZO 2022

ISSN 2530-6405



Imagen de Portada:

Laser Scanning Confocal Microscope pictures of laser patterned YTZP materials

MADRID

Laser-assisted surface modification of zirconia-based materials to guide osteoblast responses for dental applications N. Garcia de Albeniz Lopez de Aberatsuri; J.J. Roa Rovira; C. Mas

#### Editor

Rodrigo Moreno. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Madrid. España. Secretaría Anna Muesmann. SOCIEMAT. Madrid. España.

Moruno

#### Junta Directiva de SOCIEMAT

Presidente: Juan José de Damborenea González Vicepresidente: Rodrigo Moreno Botella Secretaria: Gloria Patricia Rodríguez Donoso **Tesorera:** Anna Mª Muesmann Torres Vocales: Mª Victoria Biezma Moraleda Jordi Díaz Marcos Teresa Guraya Díez Marta Mohedano Sánchez Jon Molina Aldareguia Sergio Ignacio Molina Rubio Alberto Palmero Acebedo Jose Ygnacio Pastor Caño Gloria Pena Uris 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 6 Nº 1 EN

ENERO-MARZO 2022

ISSN 2530-6405

MADRID

ÍNDICE

# ARTÍCULOS

Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Mástert en Ingeniería en Materiales 2021 Laser-assisted surface modification of zirconia-based materials to guide osteoblast responses for dental applications
N. Garcia de Albeniz Lopez de Aberatsuri; J.J. Roa Rovira; C. Mas Moruno 1
Finalistas Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Máster en Ingeniería en Materiales 2021 Desarrollo de materiales compuestos que imitan la madera basados en matriz de biopolietileno, harina de cáscara de argán y diferentes compatibilizantes
J. Gomez-Caturla: L. Sanchez-Nacher; O. Fenollar 5
Generación de tensiones residuales de cortadura mediante torsión D. Pérez Gallego; J. Ruiz Hervías; D.A. Cendón Franco
Influencia del estado de la superficie en el mecanismo de hidrogenación de películas ultrafinas de magnesio
M. Blanco García 13
Characterization of high entropy alloys MnCrFe <sub>2</sub> N <sub>i2</sub> and CoCrFe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> with additions in different amounts of Cu and Mo after high temperature thermal treatments C. Fernández-Jiménez; I. Toda-Caraballo; Á. Ridruejo; D. San-Martín

# **REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES**

VOLUMEN 6 Nº 1 ENERO

ENERO-MARZO 2022

ISSN 2530-6405

MADRID

# Editorial

La revista Material-ES entra en su 6º año de vida, con este primer número del año 2022 dedicado a los trabajos finalistas del Premio SOCIEMAT al mejor trabajo fin de Máster en Ingeniería en Materiales 2021. Una vez más, los autores de los trabajos nos dejan constancia de sus interesantes investigaciones y de la indudable calidad de sus trabajos de máster. Nuestra más cordial enhorabuena a todos ellos por el excelente trabajo que llevan a cabo y felicidades a la ganadora de este año, Nerea Garcia de Albeniz Lopez de Aberatsuri, de la Universitat Politècnica de Catalunya.

Este año lo traemos de nuevo cargado de actividades y propuestas, como el II Ciclo de conferencias SOCIEMAT, del que ya se han impartido dos y quedan otras 3, todas ellas a cargo de investigadores de gran relevancia en sus campos y reconocida trayectoria profesional, y que han demostrado una gran implicación en las actividades de SOCIEMAT. Recordad que toda la información se halla disponible en la web y que las conferencias de este ciclo, como las del pasado, se irán subiendo al canal de Youtube de SOCIEMAT, <u>https://www.youtube.com/channel/UCW3sr5luSj8V2Y1GaV\_RQPw</u>.

Pero el gran reto de este año es la celebración del Congreso Nacional de Materiales CNMAT2022 en Ciudad Real, que tras estos años de pandemia, retomamos con una enorme ilusión, por lo que os animamos a enviar vuestras contribuciones en estos últimos días de plazo. Y este año el CNMAT viene acompañado de una serie de actividades complementarias que seguro van a ser de vuestro interés, por lo que no os las podéis perder. Para empezar, se va a realizar un evento específico de divulgación en el marco del proyecto MaterDivulga, en el que participan numerosos grupos de trabajo de distintos centros y universidades, bajo la coordinación de la Profesora Gloria Rodríguez, responsable de la organización del evento y del CNMAT. Este año, el Simposio de Educación estará incluido en MaterDivulga y los inscritos al CNMAT22 pueden presentar trabajos en ese simposio sin coste adicional. Además, durante el CNMAT se va a desarrollar una Exposición de Materiales, en la que se hará un bosquejo de los diferentes tipos de materiales, sus propiedades y sus aplicaciones. La exposición constará de paneles y de objetos representativos que muestren la importancia de los materiales en la sociedad. Y además, nos sumaremos al Año Internacional del Vidrio, con exposiciones específicas de la mano del CSIC y de la Presidenta de la Comisión Internacional del Vidrio, la Profesora Alicia Durán, que también estará presente en el CNMAT2022. No dejéis de consultar la web del congreso, https://cnmat2022.com/, ni la web específica de MaterDivulga, https://materland.sociemat.es/materdivulga/

Como veis, nos esperan tiempos de incesante actividad pero indudable interés y motivación, así que contamos con vuestra ayuda y vuestra participación en todas estas actividades que esperamos puedan contribuir a una mejor percepción de la importancia de los materiales en el desarrollo de la sociedad.

#### Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Máster en Ingeniería en Materiales 2021

# LASER-ASSISTED SURFACE MODIFICATION OF ZIRCONIA-BASED MATERIALS TO GUIDE OSTEOBLAST RESPONSES FOR DENTAL APPLICATIONS

<u>N. Garcia de Albeniz Lopez de Aberatsuri<sup>1,2</sup>, J.J. Roa Rovira<sup>1</sup>, C. Mas Moruno<sup>2</sup></u>

<sup>1</sup> Center for Structural Integrity, Reliability and Micromechanics of Materials (CIEFMA), Department of Materials Science and Engineering, Universitat Politècnica de Catalunya, 08019 Barcelona, Spain; <u>nerea.garcia.de.albeniz@upc.edu</u>

<sup>2</sup> Biomaterials, Biomechanics and Tissue Engineering Group (BBT), Department of Materials Science and Engineering, Universitat Politècnica de Catalunya, 08019 Barcelona, Spain

The project is aimed at investigating the effect of laser surface modification of dental-grade zirconia (3Y-TZP) to guide cellular behaviour. A nanosecond laser was employed to fabricate groove patterns on the surface of 3Y-TZP, yielding three different topographies according to the groove periodicity (30, 50 and 100 $\mu$ m). The resulting topography, microstructure, hardness and hydrothermal degradation resistance of the modified zirconia was assessed by means of advanced characterization techniques. A cellular study was conducted to evaluate the behaviour of human mesenchymal stem cells on the patterned samples in terms of adhesion and cell morphology. The results showed grooves of approximately 1.7 $\mu$ m heigh with pronounced pile-up due to the melting and re-solidification of the material. The phase analysis revealed that no phase transformation is induced during the laser modification; however, a non-homogeneous monoclinic phase distribution was observed on the patterned surfaces after hydrothermal degradation. Finally, all the patterned surfaces allowed cell attachment, increased cell area and favoured cell elongation and alignment in the direction of the laser patterns.

Keywords: zirconia, laser patterning, topography, phase transformation, hydrothermal degradation, cell adhesion

#### **1. INTRODUCTION.**

At present, zirconia-based materials are gaining interest in implant applications due to their superior biocompatibility, reduced bacterial plaque affinity, and lower corrosion when compared to traditional titanium implants, and higher fracture toughness and superior strength over other advanced ceramic materials [1].

In terms of biological success of the implant, it is of vital importance to achieve a strong and durable integration between the bone and the implant surface in order to guarantee the long-term durability of the material under service-like working conditions [2]. In this regard, it is well known that the osseointegration process depends on the surface characteristics of the implant, from which the surface topography (e.g., roughness) is considered to be a key feature. Hence, various surface modification approaches have been investigated to modify the surface properties of zirconia to enhance its biological performance (e.g., grinding, sandblasting, acid etching, laser treatment, etc.). Among those, laser texturing is considered to be an advantageous technique since it can produce defined micro-patterns (grids, grooves, pits, etc.) in a fast and accurate way and with high repeatability [3]. Nevertheless, ceramic materials are sensitive to any surface alteration, meaning that the changes produced during the laser modification may influence the mechanical properties, and in the particular case of zirconia, can also promote the ageing phenomenon [4]. Thus, new studies addressing both the biological performance and the mechanical integrity of zirconia are needed. In this regard, the main objective of this study is

to evaluate the effect of nanosecond laser modification of zirconia on the topography, phase stability, hydrothermal degradation, and cell behaviour.

#### 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE.

#### 2.1. Sample preparation

Commercially available zirconia powder stabilized with 3 mol% yttria (TZ-3YSB-E, Tosoh) was used to produce 15mm diameter disc-shaped specimens. The samples were shaped by cold isostatic pressing at 288MPa and then the green bodies were sintered in air at 1450°C for two hours with heating and cooling rates of 6°C/min. Subsequently, the surfaces of all the discs were grounded, then mirror-like polished by using diamond suspensions of decreasing particle size (30–6–3 $\mu$ m), and a final step of 0.02 $\mu$ m particle size alumina polishing was done.

#### 2.2. Laser patterning

The surface patterning was carried out using the Spectra-Physics Explorer One 349-120 laser source operating at 349nm wavelength, <5 ns pulse duration, and up 120 $\mu$ J energy per pulse. A Design of Experiment (DoE) was planned to find out the optimum combination of the laser parameters (intensity, scan speed and frequency) that allows to obtain the desired pattern: a peak-valley height in the range of 1-2 $\mu$ m and minimize the pile-up effect. After the topographical characterization of the DoE via Atomic Force Microscopy (AFM), Laser Scanning Confocal microscopy (LSCM) and Contact Profilometry, the selected laser parameters were a laser intensity of 2.5A, 500Hz output frequency, and 2bit/ms scan speed. All the samples were treated with a single pulse.

The patterns produced on the zirconia surface consisted on parallel grooves with different peak-to-peak distance (periodicity). Concretely,  $30\mu$ m,  $50\mu$ m and  $100\mu$ m periodicities were chosen for the study (denoted as 30, 50, and 100, respectively), and mirror-like polished zirconia was also included as a reference (ref).

#### 2.3. Surface characterization

A Laser Scanning Confocal Microscope (LSCM, Olympus Lext OLS3100) was used for the topographical observation and to obtain the roughness parameters.

X-Ray Diffraction (XRD) was used to evaluate the crystalline phases of the samples before and after the hydrothermal degradation. XRD spectra were recorded on a diffractometer (D8-Advance, Bruker) using Cu K $\alpha$  radiation (40kV and 30mA) in an angle range of  $20^{\circ} \le 2\theta \le 70^{\circ}$  at a scan rate of 1 s/step and a scan size of  $0.02^{\circ}$ . The monoclinic volume fraction ( $V_m$ ) was estimated by the equation proposed by Toraya *et al.* [5]

$$V_m = \frac{1.311 \left[ Im(\bar{1}11) + Im(111) \right]}{1.311 \left[ Im(\bar{1}11) + Im(111) \right] + It(101)}$$
(1)

where  $I_m$  and  $I_t$  correspond to the intensities of the monoclinic and tetragonal peaks, respectively.

Confocal micro-Raman Spectroscopy technique was used to analyse the m-phase distribution along the patterns (along the laser treated and non-treated zones). An area of  $30x50\mu m$  was selected for the study and the volume fraction of the monoclinic phase ( $V_m$ ) was calculated by the equation proposed by Katagiri *et al.* [6]:

$$V_m = \frac{I_m^{181} + I_m^{190}}{2.2 \left(I_t^{247}\right) + I_m^{181} + I_m^{190}}$$
(2)

where  $I_m$  and  $I_t$  correspond to the integrated intensities of the monoclinic and tetragonal bands, respectively.

#### 2.4. Mechanical characterization

The Akashi MVK-H0 durometer was used to determine the Vickers hardness (HV) of all the zirconia samples before and after hydrothermal degradation. A load of 10kgf was applied and five indentations were done for each sample type in order to get statistical signification.

#### 2.5. Hydrothermal degradation

Accelerated degradation tests in water steam were performed at 134°C and 2bars of pressure (Micro8, Selecta). The samples were degraded for 10h.

#### 2.6. Cell adhesion study

Human mesenchymal stem cells (hMSCs) at passage 6 were cultured in Advanced Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM) supplemented with 10% (v/v) fetal bovine serum (FBS), 50U/mL penicillin, 50U/mL streptomycin and 1% (w/v) L-glutamine and maintained at 37°C in a humidified 5% CO<sub>2</sub> atmosphere. When the flask reached an 80% confluence, the hMSCs were detached with trypsin-EDTA and seeded at a concentration of 5000 cells/sample in the same culture medium. After 6 hours, the medium was aspired and the adhered cells were fixed paraformaldehyde (PFA, 4% w/v in PBS) for 30min and stored at 4°C in PBS.

For morphology assessment, via fluorescence staining, the cells were permeabilized with 0.05% (w/v) Triton X-100 in PBS for 20 min followed by a 30min blocking step with bovine serum albumin (BSA, 1% (w/v) in PBS).

Then the focal adhesions were stained with mouse antivinculin (1:100, in BSA 1%, 1h), the actin filament were stained using Alexa Fluor 488 (2drops/ml)-conjugated phalloidin (1:400, in triton 0.05%, 1h), and the nuclei was stained with 4',6-diamidino-2- phenylindole (DAPI) (1:1000, in PBS-glycine 20mM) for 2min. A fluorescence LSCM was used to examine the samples and Fiji/Image-J package for image analysis.

#### 3. RESULTS AND DISCUSSION.

#### 3.1. Topographical characterization

As depicted in the LSCM images of Figure 1, the laser modification allowed the patterning of grooved surfaces of different periodicities (30, 50 and 100). These topographies are characterized by a laser trace (dark grey) and a non-treated zone (light grey) that decreases as the periodicity becomes smaller, been almost inestimable in the 30 sample (Figure 1a). Moreover, the images revealed a micrometer roughness (the valley and pile-up), but also nanoscale roughness along the valleys.



**Figure 1.** LSCM Topographical images of the samples after laser treatment. Groove periodicity: (a)30 (b)50 and (c) 100.

The most representative measures of the created grooves are summarized in Table 1. The total height (Ht) measured in the three patterned samples is within the desired range for the cellular study (between 1-2µm). However, almost 1/3 of the total height is due to the pileup generated with the laser beam as a side effect. Similarly, the pile-up width measured is half of the total width of the laser path: ~  $14\mu m$  of pileup (~ $7\mu m$  on each side) compared with ~30µm of total width. Ideally, the pile-up was intended to be the minimum as possible, since it may decrease the mechanical properties of the material and promote the  $t \rightarrow m$  phase transformation. Compared with other studies where laser surface modification of zirconia have been performed, the side effect produced in this work is much higher [7], [8]. This is attributed to the accuracy of the laser used in our study (i.e. nanosecond laser), compared to the use of pico- or femto-second laser, which are more accurate.

#### 3.2. Hydrothermal degradation

Figure 2 shows the  $V_m$  calculated from the XRD analysis. The m-phase content was negligible in the non-degraded samples (black line) since it was lower that 2% in all cases. However, after 10 hours of degradation in steam water, the t- $\rightarrow$ m- phase transformation was triggered in the four specimens (in blue). The  $V_m(\%)$  of the degraded samples ranged from 25% (100um) to 45% (30um).

**Table 1.** Topography analysis performed by the LCSM (x50).  $H_v$ ,  $H_p$ , and  $H_t$ , indicate valley, pile-up, and total height (respectively); and  $W_v$ ,  $W_p$ , and  $W_t$ , indicate valley, pile-up, and total width (respectively). All the measures are in  $\mu$ m.

	H <sub>v</sub>	H <sub>p</sub>	Ht	Wv	Wp	Wt
30	1.19	0.64	1.75	14.66	6.42	26.20
30	$\pm 0.12$	<u>±0.10</u>	<u>±0.15</u>	±1.12	±0.78	$\pm 0.99$
50	1.08	0.60	1.64	15.00	7.51	30.60
50	$\pm 0.18$	$\pm 0.15$	±0.21	$\pm 1.98$	±1.34	±2.47
100	1.23	0.64	1.81	13.38	7.33	29.44
100	$\pm 0.14$	$\pm 0.13$	$\pm 0.16$	$\pm 0.74$	$\pm 0.95$	$\pm 1.64$



**Figure 2.** Monoclinic volume fraction calculated from the XRD of the samples before (black dots) and after LTD (blue dots).

Raman spectroscopy data are in accordance with the XRD results. It can be seen that the polished zirconia (Figure 3a) and the laser modified samples (Figure 3b to d) did not present any m-phase content before the hydrothermal degradation process. By contrast, after 10 hours in steam water, all the samples present t- $\rightarrow$ m-phase transformation on the surface (Figure 3e to h). According to the Raman calculation, the  $V_m$  varies from 15-90% depending of the sample type and surface spot. Among all the samples, the 30 periodic pattern displayed the worst low thermal degradation (LTD) resistance presenting a  $V_m$  ranging from 50% to 90% along all the examined surface (Figure 3f). However, it must be noted that the  $V_m$  estimated from the Raman spectra differs from the XRD results. This is because the laser of the Raman penetrates up to 40µm, leading to Raman signals collected from well below the surface layer and resulting in an inaccurate estimation [9]. On the contrary, in the XRD analysis the 63% of the attenuated signal comes from depths less than 2µm and the 95% from depths up to 5 $\mu$ m, [10]. Thus, the V<sub>m</sub> calculated from the XRD analysis may be more representative.

Moreover, the Raman spectra mapping evidenced that there is a non-homogeneous m-phase distribution along the surface of the aged and patterned 3Y-TZP samples. In particular, three spots were differentiated, as indicated in Figure 3g: the non-modified part, the laser valley zone, and the pileup, which is the most transformed zone in all cases (Figure 3f to h). From the Raman analysis it can be stated that the 50 $\mu$ m sample (Figure 3g) presented the highest aging resistance since its non-treated part showed even less  $V_m$  than the control.



**Figure 3.** Raman spectroscopy of the samples before (a, b, c, d) and after 10 hours in water steam (e, f, g, h).

Vickers Hardness (HV) of the four sample types before and after LTD was measured as an indicative of how the mechanical properties are affected by the laser patterning and the hydrothermal degradation. In Table 2 it can be observed that surface modification itself did not influence the hardness of the zirconia since there is no significative change between the measured values. In contrast, after accelerated aging a drop in the hardness was observed in all the specimens, which may be related with the phase transformation that has been already described on the aged zirconia. Among all the samples, the 30 sample had the higher HV, which may indicate that laser-mediated pileup acts as a hardening mechanism.

Table 2. Vickers hardness (HV) before and after LTD.

	Before LTD	After LTD
Ref	$13.92\pm0.20$	$13.44\pm0.14$
30	$14.04\pm0.45$	$13.73\pm0.20$
50	$13.90\pm0.20$	$13.18\pm0.26$
100	$13.88 \pm 0.32$	$13.03\pm0.26$

#### 3.3. Cellular study



**Figure 4.** hMSCs adhesion result after 6h of incubation. Fluorescence LCSM images of the cells cultured on reference (a), and 30 (b), 50 (c), and 100 (d) patterned zirconia samples. Note in the images: actin filaments in red(red), cell nuclei in blue(blue), and focal adhesion in green. Also, the cell area ( $\mu$ m2) (e), cell circularity (f), and cell aspect ratio (g) have been calculated from the images

The fluorescence LCSM images (Figure 4a to d) showed that all the examined surfaces allowed cell attachment, which in the case of 50 (Figure 4c) and 100 samples (Figure 4d) was found to be higher than on the polished specimen (Figure 4a). Furthermore, the cells adhering onto these two samples displayed a more elongated shape and cytoskeletal elongations that may favour cell anchorage to the surfaces, indicating a stronger adhesion to these topographies.

The quantitative analysis of cell morphology revealed that the laser patterns increased the cell area as compared to polished 3Y-TZP (ref) (Figure 4e). In detail, the average cell area was doubled on the 30 and 100 samples, and increased by a factor of 1.5 on the 50 specimen. The cell morphology was further characterized by analysing the circularity (from 0-1, being 1 the maximum circularity) and aspect ratio (level of cell elongation) of the cells. The circularity is related with the cell perimeter and it indicates whether the cell has a rounded shape or not. A decrease in cell circularity was observed on the laser modified samples in contrast with the reference (Figure specimens 4f), indicating а more elongated/branched morphology, i.e. less rounded cells, as initially observed in the fluorescence images. More specifically, the cells adhered to the 100 sample displayed the lowest circularity. Moreover, the aspect ratio values shown in Figure 4g indicate a slight tendency towards increased cell elongation on the laser-patterned samples compared to the reference. In this case, the cells attached to the 50µm pattern presented the most pronounced elongation, almost two times higher than the reference. The high standard deviation of these results suggests some extent of variability in the cellular responses, but overall clearly indicate that the topographies are able to influence cell adhesion and morphology on the surfaces.

#### 4. CONCLUSIONS.

The micropatterning of dental zirconia was successfully achieved by nanosecond laser micromachining. The

modified surfaces consisted on grooved topographies of variable periodicity (30, 50, 100µm), in which a significative pile-up was generated, but any phase transformation was observed. Furthermore, the laser treatment did no significantly influence the LTD resistance when compared to non-treated 3Y-TZP, and the m-phase was not homogeneously distributed along the patterned surfaces. Finally, from the cellular study it can be concluded that the adhesion of the hMSCs increases by the topographical changes on the lasermodified specimens. Furthermore, the patterned specimens favoured cell spreading, cytoskeletal elongations, and alignment, which is expected to positively influence cell behaviour in terms of proliferation, migration and differentiation. Nonetheless, a deeper characterization is required to select the laser pattern that promotes the best cellular response.

#### 5. REFERENCES.

- A. A. Madfa, F. A. Al-Sanabani, N. H. Al-Qudami, J. S. Al-Sanabani, and A. G. Amran, "Use of Zirconia in Dentistry: An Overview," *Open Biomater. J.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–9, 2014.
- [2] C. Mas-Moruno, B. Su, and M. J. Dalby, "Multifunctional Coatings and Nanotopographies: Toward Cell Instructive and Antibacterial Implants," *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 8, no. 1, 2019.
- [3] J. Han, F. Zhang, B. Van Meerbeek, J. Vleugels, A. Braem, and S. Castagne, "Laser surface texturing of zirconia-based ceramics for dental applications: A review," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 123, no. March, p. 112034, 2021.
- [4] E. Roitero, M. Ochoa, M. Anglada, F. Mücklich, and E. Jiménez-Piqué, "Low temperature degradation of laser patterned 3Y-TZP: Enhancement of resistance after thermal treatment," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 4, pp. 1742–1749, 2018.
- [5] H. Toraya, M. Yoshimura, and S. Somiya, "Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO2 System by X-Ray Diffraction," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, no. 6, p. 119-121, 1984.
  [6] G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, and T. Masaki, "Direct determination by a
- [6] G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, and T. Masaki, "Direct determination by a Raman microprobe of the transformation zone size in Y2O3 containing tetragonal ZrO2 polycrystals.," *Adv. Ceram.*, vol. 24A, pp. 537–544, 1988.
- [7] A. Carvalho, L. Cangueiro, V. Oliveira, R. Vilar, M. H. Fernandes, and F. J. Monteiro, "Femtosecond laser microstructured Alumina toughened Zirconia: A new strategy to improve osteogenic differentiation of hMSCs," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 435, pp. 1237–1245, 2018.
- [8] E. Roitero, F. Lasserre, M. Anglada, F. Mücklich, and E. Jiménez-Piqué, "A parametric study of laser interference surface patterning of dental zirconia: Effects of laser parameters on topography and surface quality," *Dent. Mater.*, vol. 33, no. 1, pp. e28–e38, 2017.
- [9] A. Paul, B. Vaidhyanathan, and J. Binner, "Micro-Raman spectroscopy of indentation induced phase transformation in nanozirconia ceramics," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 110, no. 2, pp. 114–119, 2011.
- [10] J. A. Muñoz-Tabares, "Cambios microestructurales en 3Y-TZP desbastada y su influencia en la degradación hidrotérmica," Universidad Politécnica de Cataluña, 2010.

# DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS QUE IMITAN LA MADERA BASADOS EN MATRIZ DE BIOPOLIETILENO, HARINA DE CÁSCARA DE ARGÁN Y DIFERENTES COMPATIBILIZANTES

# J. Gomez-Caturla<sup>1</sup>, L. Sanchez-Nacher<sup>1</sup>, O. Fenollar<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universitat Politècnica de València (UPV, Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, España, jaugoca@epsa.upv.es, lsanchez@mcm.upv.es, ocfegi@epsa.upv.es

**Resumen:** Este estudio se ha centrado en el desarrollo de plásticos que imitan la madera basados en micronizado de cáscara de argán (MAS) como relleno y polietileno de alta densidad obtenido de la caña de azúcar (Bio-HDPE) como matriz bajo el concepto de economía circular. Para aumentar la compatibilidad entre las partículas de cáscara de argán y la poliolefina se utilizaron diferentes compatibilizantes y refuerzos adicionales, concretamente polietilén-graft-maleico anhídrido (PE-g-MA), aceite de linaza maleinizado (MLO) y nanotubos de halloysita (HNTs). Se analizaron las propiedades mecánicas y morfológicas de las mezclas. Los resultados mostraron que el MAS actuó como un elemento de refuerzo, aumentando la rigidez del Bio-HDPE, y que los HNTs aumentan todavía más este efecto reforzante. El MLO y el PE-g-MA, junto a los HNTs, mejoran la compatibilidad entre el MAS y el Bio-HDPE, concretamente debido a los enlaces formados entre los grupos basados en oxígeno presentes en cada compuesto.

Palabras clave: Cáscara de argán, biopolietileno, compatibilizante, materiales compuestos que imitan la madera

#### 1. INTRODUCCIÓN.

En las últimas décadas, los problemas medioambientales relacionados con el gran uso de plásticos derivados del petróleo han ocasionado una creciente preocupación en la sociedad y en la industria por utilizar polímeros derivados de recursos naturales. La principal desventaja de estos polímeros es que son más caros que sus equivalentes petroquímicos. Por ello el desarrollo de materiales más económicos esta ganando importancia. Entre estos materiales, los materiales compuestos que imitan la madera resultan especialmente atractivos. Estos consisten en las incorporación de cargas orgánicas naturales a una matriz polimérica, con el objetivo de reducir su coste y otorgarle propiedades adicionales [1].

El biopolietileno de alta densidad (Bio-HDPE) es una de las matrices poliméricas más interesantes, ya que combina su origen natural con su facilidad de procesamiento. Sin embargo, una de las mayores limitaciones de utilizar cargas orgánicas reforzantes es su naturaleza polar, lo que les da poca afinidad por matrices poliméricas apolares como el Bio-HDPE. Por ello se han realizado numerosos estudios para aumentar la compatibilidad entre matriz y carga reforzante añadiendo agentes compatibilizantes. El PE-g-MA es uno de los compatibilizantes más eficientes gracias a su doble funcionalidad, que le permite interactuar por un lado con las cadenas poliméricas, y por otro con los grupos hidroxilo de las cargas orgánicas gracias al anhídrido maleico [2]. Por otro lado, los aceites modificados químicamente son otro de los compatibilizantes más atractivos. El aceite de linaza maleinizado (MLO) ha sido ampliamente estudiado y se ha reportado su capacidad para aumentar la afinidad entre polímeros no polares y cargas polares gracias a la

reactividad del grupo oxirano [3], al mismo tiempo que otorga ductilidad a los materiales en los que se introduce.

El objetivo de este trabajo es reutilizar micronizado de cáscara de argán (MAS) como carga orgánica reforzante en una matriz de Bio-HDPE derivado de la caña de azúcar para obtener materiales compuestos que imiten la madera con propiedades añadidas. El argán es una planta tropical cuyo fruto es ampliamente utilizado en Marruecos para preparar aceite [4], con gran aplicación en cosmética y alimentación. El principal reto del proyecto es aumentar la compatibilidad entre el MAS y el Bio-HDPE. Para ello se utilizarán PE-g-MA y MLO como compatibilizantes y nanotubos de halloysita (HNTs) como agentes reforzantes adicionales. Para evaluar su efecto en las mezclas, se caracterizarán y analizarán las propiedades mecánicas, morfológicas y térmicas de los materiales obtenidos.

#### 2. EXPERIMENTAL.

El Bio-HDPE, PE-g-MA, MAS y los HNTs se secaron inicialmente a 40 °C durante 48 h para eliminar la humedad antes del procesamiento. Después se realizaron las mezclas de acuerdo a las composiciones establecidas en la Tabla 1, donde phr son partes por cada 100 partes de mezcla, y se llevaron a una extrusora de doble usillo con un perfil de temperatura de 140-145-150-155 °C desde la tolva hasta la boquilla. El material resultante se trituró en una trituradora y por último se llevaron las mezclas a una inyectora con el siguiente perfil de temperaturas: 135 (tolva)-140-150-160 (boquilla) °C. De esta forma se obtuvieron probetas estándar para caracterización mecánica y térmica con un espesor de 4 mm (Figura 1). Tabla 1. Composición de las mezclas realizadas.

Muestra	BIO-HDPE (%)	PE-g-MA (%)	MAS (%)	HNTs (phr)	MLO (phr)
Bio-HDPE	100	0	0	0	0
Bio-HDPE /PE-g-MA/MAS	67	3	30	0	0
Bio-HDPE /PE-g-MA/MAS/HNT	67	3	30	7.5	0
Bio-HDPE /PE-g-MA/MAS/MLO	67	3	30	0	7.5
Bio-HDPE /PE-g-MA/MAS/HNT/MLO	67	3	30	3.75	3.75



**Figura 1.** Probetas para ensayo de tracción obtenidas por inyección: a) Bio-HDPE; b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS; c) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs; d) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO; e) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO

#### 3. RESULTADOS.

#### 3.1 Caracterización mecánica

Los resultados concernientes a las propiedades mecánicas de las mezclas de Bio-HDPE/MAS se muestran en la Tabla 2. Como puede observarse, el Bio-HDPE puro módulo de Young (E) y una tensión máxima de 750 y 14.48 MPa, respectivamente. El alargamiento a la rotura ( $\epsilon_b$ ) no pudo ser calculado porque la máquina de tracción alcanzó el máximo nivel de elongación sin romper la muestra. La incorporación de MAS (30%) con PE-g-MA (3%) en la matriz incrementó el módulo de Young hasta 846 MPa. Esto puede estar relacionado con una correcta dispersión de las partículas de MAS en la matriz, provocando una buena adhesión de la carga orgánica en el polímero,

Tabla 2. I	Propiedades	mecánicas	de	las	mezclas.
------------	-------------	-----------	----	-----	----------

obteniendo un material más rígido [5]. Sin embargo, se produjo una clara reducción de la tensión máxima y el alargamiento a la rotura, lo cual puede estar relacionado con un exceso en el MAS utilizado, aumentando la rigidez de la mezcla. Essabir et. al. [6] observaron un comportamiento similar al tratar HDPE con partículas de argán. Al añadir HNTs a la mezcla se observó un aumento de rigidez adicional, obteniendo el mayor módulo elástico de las mezclas (1126 MPa) y siendo éste un 33% mayor que el de la muestra anterior. Esto puede estar atribuido al efecto reforzante de los HNTs [7], que parecen haberse distribuido bien a lo largo de la matriz polimérica debido al efecto compatibilizante del PE-g-MA. Por otro lado, no se apreciaron cambios en la tensión máxima y el alargamiento a la rotura disminuyó, lo que implica una disminución de la ductilidad de la mezcla. Las muestras con MLO vieron su módulo elástico y tensión máxima reducidas, mientras que el alargamiento a la rotura aumento un 100% con respecto a la mezcla de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS. Esto se debe al efecto plastificante que el MLO ejerce sobre las cadenas poliméricas de la mezcla, dándoles mayor movilidad y capacidad de deformación, al mismo tiempo que aumenta la afinidad entre la carga orgánica y la matriz. Por último, la muestra combinada con MLO y HNTs muestra resultados intermedios entre la de MLO y la de HNTs, aunque el efecto plastificante del MLO parece prevalecer sobre el efecto reforzante de los HNTs.

Referente a los resultados de resiliencia, el Bio-HDPE muestra un valor de 2.7 kJ/m<sup>2</sup>, el cual es característico de un material dúctil. La muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS reduce este valor hasta 1.4 kJ/m<sup>2</sup>, confirmando la rigidez de la mezcla, probablemente debido a la cantidad de MAS utilizado. La presencia de HNTs en la matriz polimérica aumenta la resiliencia en 0.3 kJ/m<sup>2</sup> con respecto a la anterior mezcla. Esto puede ser debido a cierta interacción entre las partículas de argán y los HNTs. Como era de esperar, la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO presenta una gran resiliencia debido al efecto plastificante del MLO, cuya efectividad para aumentar la resiliencia ha sido

Muestra	E (MPa)	σ <sub>max</sub> (MPa)	<b>ε</b> ь (%)	Shore D hardness	Impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )
Bio-HDPE	$750\pm47$	$14.48\pm0.78$	nb	$56.2\pm1.3$	$2.7 \pm 0.2$
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS	$846\pm36$	$7.57\pm0.81$	$20.7\pm2.0$	$59.2\pm0.8$	$1.4 \pm 0.1$
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs	$1126\pm65$	$7.57\pm0.90$	$6.0\pm0.9$	$60.6 \pm 1.3$	$1.7 \pm 0.1$
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO	$442\pm33$	$6.66 \pm 0.39$	$41.5\pm1.7$	$53.2\pm0.8$	$2.2 \pm 0.3$
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO	$523 \pm 26$	$6.98 \pm 0.59$	$33.9\pm3.5$	$54.6\pm0.5$	$2.1 \pm 0.3$

reportada en otros estudios [8]. La muestra combinada con MLO y HNTs muestra una resiliencia muy similar a la de la mezcla anterior, demostrando el poder plastificante del aceite.

En cuanto a la dureza Shore D, se observa una tendencia similar a la del módulo de Young (E). La muestra con HNTs exhibe la dureza más alta (60.6), dando evidencia del efecto reforzante de los nanotubos y las partículas de argán. Un valor bastante similar (59.2) se observa para la mezcla de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS, reflejando el efecto endurecedor de la carga lignocelulósica. Como era de esperar, las mezclas con MLO presentaron la dureza más baja (53.2), ya que el efecto plastificante del MLO da mayor movilidad a las cadenas poliméricas, haciendo que sean más fáciles de deformar. La combinación de HNTs y MLO ocasiona una dureza algo mayor que la de la muestra con MLO, debido al endurecimiento ofrecido por los HNTs.

#### 3.2 Caracterización morfológica

La morfología interna de estos materiales está directamente relacionada con sus propiedades mecánicas. La Figura 2 muestra imágenes FESEM a 1000x aumentos de la superficie de fractura de probetas de impacto de cada una de las mezclas. La Figura 2a corresponde al Bio-HDPE puro, que presenta la típica superficie irregular y rugosa de un polímero dúctil, como fue reportado por Quiles-Carrillo et. al. [9]. En cuanto a las partículas de argán, parecen presentar una gran cohesión dentro de la matriz, como se muestra en la Figura 2b-e. El hueco que existe entre el perímetro de las partículas y la matriz polimérica es bastante estrecho, lo que indica buena interacción entre los dos elementos. Este comportamiento puede estar relacionado con la acción del PE-g-MA como compatibilizante, y justifica el aumento en módulo elástico de las muestras que no llevan MLO, previamente observado. Las muestras de la Figura 2d,e exhiben estructuras en forma de filamento en la matriz polimérica. Esto indica una fractura dúctil y demuestra el efecto plastificante del MLO, directamente asociado al aumento en alargamiento a la rotura observado en las propiedades mecánicas. Además, las partículas de argán parecen estar más inmersas en la matriz polimérica en las muestras con MLO, revelando cierta contribución del aceite a la compatibilización. También se observó que con la adición de HNTs y MLO a la estructura, se observó una disminución del número de huecos en la matris, originados por la caída de partículas de argán durante la fractura, siendo estos indicativos de una peor interacción entre el MAS y el Bio-HDPE.

La **Figura 3** ilustra mejor la presencia de HNTs en las muestras que los contienen. Puede observarse en ambas imágenes como los nanotubos se han dispuesto en la superficie de las partículas de argán, indicados por círculos negros. Este efecto puede deberse a cierta sinergia entre los grupos hidroxilo de los HNTs y los grupos hidroxilo y anhídrido del PE-g-MA y los compuestos lignocelulósicos del MAS [10]. También puede verse como la densidad de nanotubos es mayor en

la muestra con 7.5 phr HNTs que en la de 3.75 phr HNTs, como era de esperar.



Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) a 1000x aumentos de superficies fracturadas de: a) Bio-HDPE; b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS; c) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs; d) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs; e) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO.



Figura 3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) a 5000x aumentos de superficies fracturadas de: a) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs; b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO.

#### 3.2 Caracterización térmica

La Figura 4 muestra los termogramas DSC referentes al segundo ciclo de calentamiento, mientras que la Tabla 3 muestra los parámetros térmicos más importantes extraídos. En el caso del Bio-HDPE puro, se observa una temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) de 131°C y una cristalinidad del 66.3%. Después de incorporar las partículas de argán junto con el PE-g-MA, la temperatura de fusión decrece hasta los 130.4 °C debido a la baja estabilidad térmica de los compuestos lignocelulósicos presentes en ellas. Por otro lado, la cristalinidad aumenta hasta un 74.2%, debido a un efecto de nucleación heterogénea inducido por las partículas de argán, que catalizan la cristalización [11]. Los HNTs aumentan la T<sub>m</sub> hasta los 133.1°C, probablemente debido a su capacidad aislante frente al transporte de calor, propiedad común en materiales basados en arcilla. La cristalinidad se ve reducida en cierta medida (60.4%), lo cual puede estar asociado a un exceso de elementos reforzantes (MAS y HNTs) que limitan el espacio para el crecimiento cristalino. El MLO no varía prácticamente la temperatura de fusión y disminuye un poco la cristalinidad debido a un aumento en la movilidad de las cadenas poliméricas (plastificación). Por último, la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO no presenta cambios ni en la temperatura de fusión ni en la cristalinidad con respecto al Bio-HDPE puro.



**Figura 4.** Termogramas del segundo ciclo de calentamiento para todas las muestras obtenidos mediante DSC.

Tabla 3. Parámetros térmicos de las mezclas DSC

Muestra	<i>T</i> <sub>m</sub> (°C)	<b>X</b> c <b>(%)</b>
Bio-HDPE	$131.0\pm0.5$	$66.3\pm0.9$
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS	$130.4\pm0.3$	$74.2\pm0.7$
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs	$133.1\pm0.4$	$60.4\pm0.6$
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO	$131.2\pm0.3$	$63.9\pm0.9$
Bio-HDPE/PE-g- MA/MAS/HNTs/MLO	$130.4 \pm 0.2$	$65.1 \pm 0.7$

#### 4. CONCLUSIONES.

Los resultados del presente trabajo muestran que es viable obtener materiales compuestos con un alto contenido renovable a partir de una matriz de Bio-HDPE, cargas lignocelulósicas de argán y aditivos naturales. En cuanto a las propiedades mecánicas se registró un aumento de la rigidez gracias a la incorporación de partículas de argán, indicando esto una correcta distribución de las partículas de argán en la matriz y conduciendo a una buena adhesión del refuerzo en el polímero. Los HNTs aumentaron aún más la rigidez de las mezclas, mientras que el MLO aumentó la ductilidad gracias a su efecto plastificante. El análisis morfológico verificó estos resultados, donde se observó una buena cohesión de las partículas en la matriz, y como esta aumentó gracias al efecto compatibilizante del MLO. Por otro lado, las partículas de argán redujeron ligeramente la estabilidad térmica del Bio-HDPE, mientras que los HNTs la aumentaron.

En general, se consiguió mejorar la compatibilidad entre las partículas de argán y la matriz de Bio-HDPE, que era el principal objetivo de este proyecto, abriendo una nueva línea de investigación referente al desarrollo de nuevos materiales formados por matrices no polares y agentes reforzantes polares.

#### 5. REFERENCIAS.

[1] A. Wechsler, S.J.B. Hiziroglu, Environment, Some of the properties of wood–plastic composites, 42(7) (2007) 2637-2644.

[2] D. Garcia-Garcia, A. Carbonell-Verdu, A. Jordá-Vilaplana, R. Balart, D. Garcia-Sanoguera, Development and characterization of green composites from bio-based polyethylene and peanut shell, 133(37) (2016).

[3] P. Liminana, L. Quiles-Carrillo, T. Boronat, R. Balart, N. Montanes, The Effect of Varying Almond Shell Flour (ASF) Loading in Composites with Poly (Butylene Succinate (PBS) Matrix Compatibilized with Maleinized Linseed Oil (MLO), 11(11) (2018) 2179.

[4] Z. Charrouf, D. Guillaume, Technology, Argan oil: Occurrence, composition and impact on human health, 110(7) (2008) 632-636.

[5] H. Essabir, E. Hilali, A. Elgharad, H. El Minor, A. Imad, A. Elamraoui, O. Al Gaoudi, Design, Mechanical and thermal properties of bio-composites based on polypropylene reinforced with Nut-shells of Argan particles, 49 (2013) 442-448.

[6] H. Essabir, M. El Achaby, R. Bouhfid, A. Qaiss, Morphological, structural, thermal and tensile properties of high density polyethylene composites reinforced with treated argan nut shell particles, 12(1) (2015) 129-141.

[7] V.P. Singh, K. Vimal, G. Kapur, S. Sharma, V. Choudhary, High-density polyethylene/halloysite nanocomposites: morphology and rheological behaviour under extensional and shear flow, 23(3) (2016) 43.

[8] J. Balart, V. Fombuena, O. Fenollar, T. Boronat, L. Sánchez-Nacher, Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO), 86 (2016) 168-177.

[9] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, A. Jorda-Vilaplana, R. Balart, S. Torres-Giner, A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene/polylactide blends, 136(16) (2019) 47396.

[10] J.P. Lommerse, S.L. Price, R. Taylor, Hydrogen bonding of carbonyl, ether, and ester oxygen atoms with alkanol hydroxyl groups, 18(6) (1997) 757-774.

[11] H. Essabir, M.O. Bensalah, D. Rodrigue, R. Bouhfid, Biocomposites based on Argan nut shell and a polymer matrix: effect of filler content and coupling agent, 143 (2016) 70-83.

# GENERACIÓN DE TENSIONES RESIDUALES DE CORTADURA MEDIANTE TORSIÓN

<u>D. Pérez Gallego<sup>1</sup></u>, J. Ruiz Hervías<sup>1</sup>, D.A. Cendón Franco<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencia de Materiales. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Madrid. C/ Profesor Aranguren 3, 28040-Madrid, España d.perez@upm.es

**Resumen:** En la norma de ensayo para el análisis de la tensión residual por difracción de rayos X, se establece una validación del método empleando patrones con tensiones residuales normales conocidas donde se indican restricciones tanto para las tensiones normales como para las de cortadura. Al no tener un método de validación independiente de valores de cizalla, se plantea una incertidumbre en la aplicación de la norma, resultando interesante disponer de patrones con tensiones residuales tangenciales conocidas. En el presente trabajo se han realizado ensayos de torsión con el objetivo de generar tensiones residuales de cortadura de forma controlada y reproducible. Las tensiones residuales se han determinado experimentalmente por difracción de rayos X. Se ha diseñado un modelo numérico que reproduce adecuadamente el ensayo de torsión. El estado de tensiones residuales de cortadura predicho por el modelo numérico es muy similar a los valores medidos experimentalmente por difracción de rayos X.

Palabras clave: Tensiones residuales, tensión de cortadura, difracción de rayos X, torsión, elementos finitos.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las tensiones residuales son aquellas que permanecen en los materiales o componentes en ausencia de cargas externas. Pueden originarse en diversos procesos de fabricación y condiciones de servicio que den lugar a deformaciones no uniformes.

A diferencia de las tensiones aplicadas, que suelen ser conocidas (cálculo o especificaciones de diseño), las tensiones residuales son a menudo desconocidas. Eso hace que las tensiones a las que está realmente sometido el componente tengan una indeterminación que puede condicionar su durabilidad. Por ello, es necesario determinar con precisión las tensiones residuales y establecer controles de fabricación y de calidad en aquellos componentes que puedan resultar críticos.

La técnica más extendida para la determinación de las tensiones residuales es la difracción de rayos-X. La norma de ensayo UNE-EN 15305 [1] es la encargada de establecer la metodología para llevar a cabo este análisis. Como validación del método de ensayo, la norma establece que es necesario realizar medidas en muestras de referencia patrón de tensiones residuales conocidas. Estos patrones suelen fabricarse mediante la técnica del *shot peening* la cual genera tensiones residuales de compresión en la superficie del material. Los resultados en estas muestras han de ser cualificados mediante programas de intercomparación entre laboratorios [2].

Mediante la técnica del *shot peening* es posible obtener una distribución homogénea de las tensiones de compresión en la región superficial del patrón, con tensiones de cortadura despreciables en general. Sin embargo, la norma de ensayo establece restricciones tanto para las tensiones normales como para las de cortadura, a pesar de que la forma de fabricar dichos patrones no produce tensiones de cortadura apreciables. Esta aparente contradicción podría resolverse si se dispusiera de muestras patrón con tensiones de cortadura conocidas.

El principal objetivo de este trabajo es crear muestras patrón con tensiones residuales de cortadura conocidas. Para ello se han realizado ensayos de torsión en un acero en donde se han medido las tensiones residuales mediante difracción de rayos X una vez descargado el material. Dichos ensayos se han modelizado mediante simulaciones numéricas (método de los elementos finitos) en 3D y se han calculado las tensiones residuales generadas tras descargar el material.

#### 2. MATERIAL.

El material que se ha escogido es una barra de acero de 20 mm de diámetro empleado en estudios previos de tensiones residuales [3]. Se trata de acero perlítico con un contenido en carbono cercano al 0.8%, coincidiendo con el punto eutectoide del diagrama Fe-C metaestable. La composición del material puede verse en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la barra de acero empleada ;Error! No se encuentra el origen de la referencia.

C%	Mn%	Si%	P%	S%
0.77	0.69	0.22	0.010	0.024
Cr%	Ni%	Mo%	Cu%	V%
0.239	0.076	0.010	0.129	0.118

La densidad de este acero se ha calculado a partir de un fragmento de la barra, obteniendo un valor de  $\rho = 7810 kg/m^3$ .

A la hora de mecanizar la barra de acero inicial para obtener las probetas de ensayo pueden generarse tensiones residuales en el material. Con el fin de minimizar la magnitud de estas tensiones se ha realizado un tratamiento térmico de recocido a una temperatura de 600°C durante un tiempo de 2,5 horas.

#### 3. ENSAYOS MECÁNICOS.

#### 3.1. Ensayo de tracción

Con el fin de caracterizar el comportamiento mecánico del material, se han realizado ensayos de tracción en probetas cilíndricas cuyo perfil puede verse en la Figura 1.



**Figura 1.** Esquema de las probetas de ensayo de tracción simple (medidas en mm).

En la Figura 2 se muestra la curva tensión-deformación para las tres muestras ensayadas a tracción simple hasta rotura sin el tratamiento térmico de alivio de tensiones (STR\_01, STR\_02 y STR\_03) y para las tres con dicho tratamiento (STR\_04\_TT, STR\_05\_TT y STR\_06\_TT). Como se puede observar, las propiedades mecánicas del material no se han visto alteradas por el proceso de recocido. Para la caracterización mecánica del material se han escogido los resultados de la muestra STR\_05\_TT. El módulo elástico tiene un valor de 238 GPa, el límite elástico al 0.2% es igual 438 MPa y el valor de la tensión última de tracción de 1048 MPa.



Figura 2. Curvas tensión-deformación verdadera de los ensayos de tracción simple.

#### 3.2. Ensayo de torsión

Para llevar a cabo el ensayo de torsión se mecanizaron probetas cilíndricas respetando los mismos criterios que los empleados para fabricar las probetas de tracción. El tamaño de las probetas se ha definido como el máximo posible teniendo en cuenta la capacidad de la máquina de ensayos. Como resultado, el diámetro de la sección reducida es 8 mm. En la Figura 3 se muestra un esquema de la geometría de las probetas para estos ensayos.



**Figura 3**. Esquema de las probetas de ensayo de torsión (medidas en mm).

Se ha ensayado la probeta STO-10 para conocer el límite de rotura del material a torsión. Las muestras STO-11-TT y STO-12-TT se han descargado un giro de  $\theta = 450^{\circ}$  y  $\theta$ = 200°, respectivamente.

A partir de las ecuaciones de Nadai [4] es posible obtener la curva tensión-deformación plástica equivalente a partir de los valores del momento torsor y el ángulo de giro obtenidos de los ensayos experimentales. En la Figura 4 se han representado los valores de tensión equivalente y deformación plástica equivalente, junto con los correspondientes a las muestras del ensayo de tracción.



**Figura 4**. Curvas momento torsor-ángulo de giro de los ensayos de torsión.

Si analizamos en detalle los valores de deformación, es posible observar que todas las curvas muestran una trayectoria similar, lo que significa que el comportamiento del material es el mismo para ambos ensayos. Esto implica que el comportamiento plástico es independiente de la presión hidrostática (plasticidad de tipo J2).

#### 4. MEDIDA DE TENSIONES RESIDUALES

Las medidas se han realizado en el *Laboratorio de Medida de Tensiones Residuales (LMTR)* perteneciente a la Universidad Politécnica de Madrid. El laboratorio se encuentra acreditado por ENAC como laboratorio de ensayos (1308/LE2435). El equipo que se ha empleado es el difractómetro *X-Raybot*.

Para obtener el tensor de tensiones residuales completo se ha realizado un ensayo triaxial. Esto implica realizar medidas en tres direcciones de la muestra correspondientes a distintos valores del ángulo  $\phi$ . Estas direcciones se corresponden con la dirección axial de la muestra ( $\phi=0^{\circ}$ ), circunferencial ( $\phi=90^{\circ}$ ) y a la bisectriz de las dos anteriores ( $\phi=45^{\circ}$ ). Los parámetros escogidos para las medidas se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Parámetros escogidos para la toma de medida de tensiones residuales por difracción de rayos X.

Material	Ferrita
Familia de planos	{211}
Ángulo de difracción 2θ	156.4º
Radiación	Crka: 2.291Å
Colimador	φ=1.5mm
Tiempo de exposición	30s
φ	[0º,45º,90º]
Ψ	x13 [-40º hasta 40º]
XEC	½S2=5.76·10 <sup>-6</sup> MPa <sup>-1</sup> -S1=1.25·10 <sup>-6</sup> MPa <sup>-1</sup>
Corrección LPA	Sí
Ajuste de 2θ	PseudoVoigt

Cuando ha sido posible, las medidas de tensiones residuales se han realizado en distintos estados del material de ensayo siempre sobre el mismo punto de la superficie de la muestra. En la Tabla 3 se muestran los valores del tensor de tensiones residuales como resultado de todas las medidas realizadas. La componente  $\sigma_x$  del tensor se corresponde a la tensión en la dirección longitudinal de la muestra, mientras que la componente  $\sigma_y$  representa el valor de la tensión en dirección circunferencial. La componente  $\sigma_z$  (perpendicular a la superficie de la muestra) es siempre nula porque se considera un estado de tensión plana.

Tabla 3. Tensiones residuales: A (muestra mecanizada);
B (tratamiento térmico); C (descarga de la probeta).

_	<b>STO-11-TT</b> $\theta = 450^{\circ}$ , [MPa]	<b>STO-12-TT</b> $\theta = 200^\circ$ , [MPa]
Δ	$\sigma = \begin{pmatrix} -180 & -37 & 4 \\ -37 & -202 & 53 \\ 4 & 53 & 0 \end{pmatrix}$	
21	$\Delta \sigma = \pm \begin{pmatrix} 12 & 11 & 2 \\ 11 & 12 & 2 \\ 2 & 2 & 9 \end{pmatrix}$	
D	$\sigma = \begin{pmatrix} 20 & -8 & -3 \\ -8 & -60 & 17 \\ -3 & 17 & 0 \end{pmatrix}$	
D	$\Delta \sigma = \pm \begin{pmatrix} 8 & 7 & 1 \\ 7 & 8 & 1 \\ 1 & 1 & 5 \end{pmatrix}$	-
C	$\sigma = \begin{pmatrix} -63 & -285 & 31\\ -285 & 0 & -7\\ 31 & -7 & 0 \end{pmatrix}$	$\sigma = \begin{pmatrix} -54 & -274 & 20\\ -274 & 0 & -8\\ 20 & -8 & 0 \end{pmatrix}$
	$\Delta \sigma = \pm \begin{pmatrix} 14 & 14 & 3\\ 14 & 16 & 3\\ 3 & 3 & 7 \end{pmatrix}$	$\Delta \sigma = \pm \begin{pmatrix} 12 & 12 & 3\\ 12 & 14 & 3\\ 3 & 3 & 6 \end{pmatrix}$

En la probeta mecanizada se ha podido comprobar que el material presenta tensiones residuales superficiales debido a los procesos de fabricación y mecanizado. La presencia de estas tensiones residuales podría alterar el estado tensional final del material una vez descargada la muestra en el ensayo de torsión. Por ese motivo se ha realizado un tratamiento térmico de alivio de tensiones que ha relajado dichas tensiones de manera considerable. Una vez aplicado el momento torsor sobre la muestra, podemos observar que se han generado tensiones de cortadura en el material después de la descarga. Por ello puede considerarse el ensayo de torsión como un método adecuado para inducir tensiones residuales de cortadura en la muestra.

4.1. <u>Preparación de muestra patrón con tensiones</u> residuales de cortadura conocidas

A partir de una de las muestras ensayadas a torsión y posteriormente descargadas, se ha preparado una primera aproximación de muestra patrón con tensiones residuales de cortadura conocidas. Para ello se ha usado la muestra STO-05-TT descargada a un ángulo de giro de 450°. Como resultado se han obtenido los siguientes valores de tensión residual:

$$\sigma = \begin{pmatrix} -47 & -253 & 0 \\ -253 & -47 & -4 \\ 0 & -4 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \Delta \sigma = \pm \begin{pmatrix} 15 & 14 & 3 \\ 14 & 15 & 3 \\ 3 & 3 & 11 \end{pmatrix}$$

## 5. SIMULACIONES NUMÉRICAS.

Se han realizado simulaciones numéricas basadas en el Método de Elementos Finitos en 3D. La herramienta de cálculo escogida para llevar a cabo dichas simulaciones es el software ABAQUS, versión 2017.

#### 5.1. Ensayo de tracción

Con el objetivo de ajustar un modelo de comportamiento mecánico del material, se ha realizado una primera simulación numérica para reproducir el ensayo de tracción. El modelo de material empleado es de tipo elasto-plástico con una curva de endurecimiento por deformación plástica introducida por puntos. Para la parte elástica, se ha empleado el valor del módulo de elasticidad obtenido en los ensayos (238 GPa) y un coeficiente de Poisson v = 0.3. La curva de endurecimiento por deformación para la parte plástica se ha introducido por puntos, los cuáles se han determinado también a partir de los resultados experimentales.

En la Figura 5 se compara la curva tensión-deformación obtenida a partir de la simulación con los resultados experimentales. Como se puede observar, ambas curvas quedan solapadas, lo que permite validar el modelo de material empleado.

#### 5.2. Ensayo de torsión

Para el ensayo de torsión se ha empleado el mismo modelo de comportamiento de material validado a través del ensayo de tracción. Para definir la geometría se empleó un modelo 3D axisimétrico de revolución al que se ha aplicado el mismo giro que en los ensayos experimentales (450° y 200°) sobre la superficie de la base de la pieza. Posteriormente, se ha simulado la descarga de la muestra liberando a la misma de cualquier fuerza externa aplicada. De este modo, una vez alcanzado el equilibrio se pueden obtener las tensiones residuales en el material.



**Figura 5**. Validación del modelo numérico con los resultados experimentales de los ensayos de tracción.

Los elementos en el mallado se han distribuido de manera simétrica respecto al eje de revolución, tal y como se observa en la Figura 6. De este modo se han generado elementos del tipo C3D8R y C3D6, siendo estos últimos los que están en contacto con el eje de simetría. El tamaño de elemento varía a lo largo del radio entre 0.03 y 0.3 mm.

Como resultado de las simulaciones podemos calcular las curvas tensión-deformación equivalente. En la Figura 6 se han representado estas curvas junto con las obtenidas en los ensayos experimentales. Es posible observar que el comportamiento obtenido en los resultados numéricos se acerca al experimental para niveles por debajo del 10% de deformación plástica.



**Figura 6**. Validación del modelo numérico con los resultados experimentales de los ensayos de tracción simple.

Para el estudio de las tensiones residuales se ha elegido un elemento situado en el borde de la sección central de la probeta y, para que sea posible comparar el nivel de tensiones residuales de la probeta simulada y la experimental, se han calculado las tensiones principales para ambos casos. En la Tabla 4 se muestran las tensiones principales calculadas a partir del tensor de tensiones.

**Tabla 4**. Tensiones principales en *MPa* en el material de ensayo de la simulación numérica y los ensayos experimentales.

	<b>θ = 450°</b> [MPa]	<b>θ = 200°</b> [MPa]
Simulaciones numéricas	$\sigma_1 = 279$ $\sigma_2 = -24$ $\sigma_3 = -299$	$\sigma_1 = 203$ $\sigma_2 = -5$ $\sigma_3 = -207$
Ensayos experimentales	$\sigma_1 = 258$ $\sigma_2 = -1.5$ $\sigma_3 = -319$	$\sigma_1 = 250$ $\sigma_2 = -1$ $\sigma_3 = -303$

Para la muestra descargada a 200°, la tensión máxima en la simulación numérica es el 80% del valor experimental y la tensión mínima es el 70% aproximadamente; mientras que para el caso de descarga a 450° la relación entre el valor numérico y experimental para la tensión máxima y mínima está cerca del 95%.

#### 6. CONCLUSIONES.

- Se ha generado un estado de tensiones residuales tangenciales (de forma controlada y reproducible) en muestras de geometría cilíndrica mediante el ensayo de torsión.
- Modelo numérico para simular el ensayo de torsión.
- Muestra patrón con tensiones residuales tangenciales conocidas.
- Validez para la propuesta de cambio en la norma UNE-EN 15305.

#### 7. REFERENCIAS.

- "Ensayos no destructivos. Método de ensayo para el análisis de la tensión residual por difracción de rayos X (EN 15305)," *Normativa Europea*, 20008.
- [2] F. Lefebvre *et al.*, "External reference samples for residual stress analysis by X-ray diffraction," in *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 996. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.996.221.
- [3] J. Ruiz, J. M. Atienza, and M. Elices, "Residual stresses in wires: Influence of wire length," *Journal* of Materials Engineering and Performance, vol. 12, no. 4, pp. 480–489, 2003, doi: 10.1361/105994903770343042.
- [4] V. S. Gálvez, U. P. de Madrid, and C. y P. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, *Curso de comportamiento plástico de materiales*. Universidad Politécnica de Madrid, 1999. [Online]. Available: <u>https://books.google.es/books?id=8XZKOgAACAA</u> J.

#### AGRADECIMIENTOS.

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e innovación e Universidades de España por la financiación recibida (proyectos RTI2018-097221-B-I00 y PGC2018-097116-A-I00).

# INFLUENCIA DEL ESTADO DE LA SUPERFICIE EN EL MECANISMO DE HIDROGENACIÓN DE PELÍCULAS ULTRAFINAS DE MAGNESIO

Miguel Blanco García<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Madrid, <u>miguel.blancog@estudiante.uam.es</u>

**Resumen:** El hidruro de magnesio es una de las formas más prometedoras de almacenamiento de hidrógeno. No obstante, sufre una serie de problemas asociados con su cinética de hidrogenación y con el estado de la superficie. Se han caracterizado sistemas en lámina delgada usando técnicas como STEM-EDS o XRD y se han seguido las hidrogenaciones mediante métodos ópticos. Los resultados indican que la capa de óxido presente en las láminas de magnesio empeora el proceso de hidrogenación sustancialmente. Tras ello se hallaron los mecanismos responsables en los procesos de hidrogenación. Encontrando que el paso limitante es la difusión del hidrógeno a través de la capa de óxido.

Palabras clave: Energías renovables, hidrógeno, almacenamiento, estado sólido, magnesio, difusión, óxido.

## 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores retos a la hora de la implementación de las energías renovables es el almacenamiento de la energía producida por estas. Entre alguna de las soluciones se ha propuesto el hidrógeno como vector energético tanto para almacenamiento de energía como para su uso en transporte. Pese a ser un compuesto más que interesante energéticamente hablando, el hidrógeno presenta un problema en cuanto a su propio almacenamiento se refiere.

Hasta el día de hoy se han propuesto dos soluciones fundamentalmente, el almacenamiento en estado gas y sólido. Cuando se almacena en fase gaseosa se necesitan presiones de 300-700 bar para que la cantidad de hidrógeno por unidad de volumen no sea muy elevada. Pero trabajar a altas presiones suponen un problema de seguridad [1].

En cambio, el estado sólido nos ofrece la posibilidad de utilizar condiciones más suaves y volúmenes más pequeños. ¿El problema? Hasta la fecha no se ha encontrado un material capaz de cumplir tanto los requerimientos técnicos como económicos con la suficiente eficiencia [2].

El magnesio sería un material ideal para ser usado como contenedor de hidrógeno. Es muy abundante, barato, y no es tóxico. Además, al tratarse de un elemento ligero la masa de hidrógeno en el hidruro es bastante elevada para su uso comercial (7,6% de hidrógeno en el hidruro).

Pero el magnesio presenta una serie de desventajas derivadas de la estabilidad del hidruro y de su cinética. La reacción de hidrogenación tiene una energía de activación elevada lo cual significa que necesitaremos temperaturas altas para que el proceso se lleve a cabo suficientemente rápido. Esto se debe a que el coeficiente de difusión del hidrógeno en el hidruro es bajo. Otro inconveniente del magnesio es que puede reaccionar fácilmente con compuestos presentes en la atmósfera, tales como  $O_2$  o  $CO_2$  pasivándose su superficie [3].

Una manera de reducir la energía de activación y mejorar la cinética es reducir la dimensionalidad del sistema. En los sistemas nanométricos el camino que tiene que seguir el hidrógeno a través del hidruro es mucho más pequeño que en el bulk. A cambio, al reducir la dimensionalidad el rol que tiene la superficie es mucho más importante, y en consecuencia la capa de pasivación sobre esta. A día de hoy solo se ha encontrado un estudio acerca del rol del óxido de magnesio en la superficie y las respuestas que daba no eran muy concluyentes [4].

Para investigar los efectos de la superficie durante la hidrogenación se usarán láminas delgadas de magnesio. Se han escogido este tipo de sistemas ya que se pueden preparar y caracterizar fácilmente y permiten seguir el proceso de hidrogenación mediante técnicas ópticas.

El uso de técnicas ópticas nos ofrece algunas de las siguientes ventajas: este tipo de técnicas son más rápidas que otras, son llevadas a cabo fácilmente (uso de un microscopio óptico) y no son intrusivas. El proceso de hidrogenación se sigue gracias a un cambio de fase que se produce entre el magnesio metálico y el magnesio hidruro. El magnesio metálico no permite la transmisión de luz a través de él, mientras que el hidruro de magnesio sí que transmite. Por lo tanto, a través de cambios en la transmitancia se podrá seguir la coordenada de reacción [5].

El principal objetivo será averiguar el rol que tiene el óxido de magnesio en superficie, así como encontrar los mecanismos determinantes en el proceso de hidrogenación de las láminas delgadas de magnesio.

#### 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

#### 2.1 Preparación de muestras

Las láminas fueron preparadas usando la evaporación por cañón de electrones. Se realizó una evaporación de Mg de 90 nm nominales y posteriormente una evaporación de 10 nm de Pd. El paladio se ha depositado para catalizar la ruptura del H<sub>2</sub> haciendo posible la hidrogenación a temperaturas cercanas a 100°C [6]. Para formar una capa de óxido primero se evaporó magnesio y se dejó 7 días en una atmósfera controlada y tras ello se evaporó paladio encima.

#### 2.2 Caracterización de láminas

Se usaron distintas técnicas para caracterizar el espesor de las láminas (*Figura 1*). En todas ellas se aprecia como las láminas oxidadas son del orden de 10 nm más gruesas que las láminas sin oxidar. Esto se debe a que el óxido de magnesio es menos compacto que el magnesio metálico [7].



**Figura 1.** Medidas del perfil de las láminas de Mg-Pd y Mgexpuesto-Pd utilizando distintas técnicas.

Se realizó una caracterización estructural utilizando difractometría de rayos X. En el difractograma podemos observar que solo hay presentes dos fases cristalinas correspondientes al magnesio y al paladio. Además, teniendo en cuenta la anchura de los picos sabemos que no hay diferencia entre el tamaño del cristal entre las láminas de magnesio y las láminas oxidadas. (Figura 2).

Por último, se ha realizado un análisis de la composición usando STEM-EDS (Figura 3). Como se puede observar

en la imagen superior, correspondiente a las láminas de Mg-Pd no hay óxido presente entre la interfase entre paladio y magnesio. En la imagen inferior, correspondiente con la lámina oxidada, aparece una capa rica en óxido de 10 nanómetros entre el paladio y magnesio.



Figura 2. Difractogramas obtenidos para las láminas de Mg-Pd y Mg-MgO-Pd.



**Figura 3.** Resultados de STEM-EDS para el corte transversal de una lámina de Mg-Pd y otra de Mg-MgO-Pd.

#### 2.3 Resultados de la hidrogenación en películas

El siguiente experimento consistió en ver el efecto de la temperatura en el proceso de hidrogenación. Para ello se usaron láminas únicamente de magnesio y paladio. Se llevó a cabo la hidrogenación a distintas temperaturas, pero siempre a un bar de hidrógeno. En la Figura 4 podemos observar cómo a temperaturas más altas el proceso se realiza más rápido, llegando a completarse en menos de 15 minutos para una temperatura de 120°C.



**Figura 4.** Ritmos de hidrogenación a distintas temperaturas en una lámina de Mg-Pd.

Tras ello se realizó un experimento para comprobar cómo la capa de óxido afectaba al proceso de hidrogenación. En la Figura 5 vemos las distintas rectas para varias temperaturas en ambos tipos de láminas. Como se puede apreciar a 120ºC la lámina oxidada no sufre ningún cambio apreciable con el tiempo. Esto nos quiere decir que de alguna forma la capa de óxido está impidiendo la entrada de hidrógeno al magnesio. Son necesarios al menos 180°C para que se produzca un cambio apreciable en las láminas con oxido. A esta temperatura las láminas de Mg-Pd hidrogenan prácticamente se instantáneamente, reforzando la idea de que el óxido dificulta la entrada de hidrógeno.



**Figura 5.** Ritmos de hidrogenación a distintas temperaturas en una lámina de Mg-Pd y otra de Mg-MgO-Pd.

#### 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS:

#### 3.1 Mecanismos de reacción

Habiendo visto la importancia del óxido tratamos de encontrar los mecanismos limitantes que gobiernan la reacción de hidrogenación. Para obtener una relación entre la variación en la transmisión de la luz y el porcentaje de hidruro formado usaremos la ley de Lambert-Beer [8].

$$T = T_0 \cdot 10^{-k(x) \cdot d} \tag{1}$$

$$k(x) \propto -x_H \tag{2}$$

Donde k sería el coeficiente de absorción y d el espesor. k depende de menos la concentración de hidrógeno  $(x_H)$ .

$$T \propto T_0 \cdot 10^{x_H \cdot d} \tag{3}$$

$$Log\left(\frac{T}{T_0}\right) \propto x_H \cdot d = \alpha$$
 (4)

Una vez normalizado el Log(T/To) es a lo que más tarde llamaremos como alfa, que es la fracción reaccionada. Por lo tanto,  $\alpha$  solo puede tomar valores entre [0,1].

J. D. Hancock y J. H. Sharp [9] propusieron un método mediante el cual se puede relacionar  $\alpha$  con una función del tiempo. A través de un ajuste lineal en la expresión 6 se puede obtener el tipo de mecanismo en función del valor de pendiente obtenido (Figura 6).

$$\alpha = 1 - \exp(-Bt^m) \tag{5}$$

$$ln[-\ln(1-\alpha)] = lnB + m \cdot \ln(t)$$
(6)



Figura 6. Recta de mecanismos para las láminas de Mg-Pd y Mg-MgO-Pd.

En las láminas de Mg-Pd hay una primera etapa controlada por nucleación y crecimiento. El hidrógeno penetra en la lámina, llega al Mg, nuclea y empieza a crecer rápidamente. Tras esta primera fase el siguiente mecanismo de control es la difusión. Una vez se forma el hidruro de magnesio el hidrógeno tendrá que atravesarlo para poder reaccionar con más magnesio, haciendo que este sea el paso limitante. Dado que se ha elegido el tamaño de las láminas específicamente sabiendo que inicialmente el hidrógeno penetraba cerca de 100 nm dentro de la lámina [10]. La conclusión a la que se llega es que el hidrógeno penetra en la lámina, se forma el hidruro en los bordes de grano rápidamente (nucleación y crecimiento) y a partir de este punto el control es por difusión dentro del grano.

En el caso de las láminas oxidadas el paso limitante es la difusión. Sabemos por la bibliografía que el hidrógeno tiene un coeficiente de difusión más bajo en el óxido de magnesio que en el hidruro. El paso limitante en este caso es la difusión del hidrógeno a través de la capa de óxido.

#### 3.2 Cálculo de coeficientes de difusión

El siguiente paso consistió en calcular el coeficiente de difusión para el  $MgH_2$ 

Para calcularlo se usó una aproximación que permite calcular el coeficiente de difusión (D) en función de la distancia de penetración y del tiempo.

$$d = \sqrt{D * t} \tag{7}$$

Por lo tanto si tomamos d como la longitud de la lámina y t como el tiempo que tarda en hidrogenarse podemos obtener un valor aproximado del coeficiente de difusión.

Además, el coeficiente de difusión sigue la ley de Arrhenius, con lo que si tenemos distintos valores de D para distintos tiempos podemos calcular el coeficiente para otras temperaturas y la energía de activación del proceso como (8).

$$D_T = D_0 * e^{\frac{-E_{act}}{RT}} \tag{8}$$

En la figura 7 se representan los valores de D obtenidos a distintas temperaturas para las láminas de Mg-Pd. Se puede observar cómo los resultados obtenidos en la investigación coinciden con el rango de datos obtenidos por otros grupos.

De forma análoga a lo realizado en el apartado anterior se calculó el coeficiente de difusión aparente del hidrógeno en MgO. En este caso solo tenemos un dato disponible para realizar el cálculo ya que era necesario al menos 180<sup>o</sup>C para hidrogenar la lámina. Usando la ecuación 8 obtenemos un valor de  $D_{180}^{0}C = 5 \cdot 10^{-17}$  (cm<sup>2</sup>/s).



**Figura 7.** Coeficientes de difusión del MgH<sub>2</sub>. Los datos propios son la recta negra [10].

Hay muy poca bibliografía acerca del coeficiente de difusión de hidrógeno en óxido de magnesio. los únicos estudios realizados se trataban de un estudio a altas temperaturas [11] y un estudio teórico usando DFT [12]. Con los valores de energía de activación obtenidos por estos estudios hemos extrapolado a la temperatura de 180° obteniendo unos valores muy similares al calculado en nuestro estudio, como recoge la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de D de este estudio y de Wu et al. [12].

ESTUDIO	$D (cm^2/s)$
González et al., 1982	10-19
Wu et al., 2009	10-17

## 4. **BIBLIOGRAFÍA:**

[1] Schlapbach, L. y Zuttel, A. Nature. (2001)

[2] Barthelemy, H., Weber, M. y Barbier, F. *International Journal of Hydrogen* (2017).

[3] Aguey-Zinsou, K. y Ares-Fernandez, J *Energy & Environmental Science*. (2010).

[4] Hjort, P., Krozer, A. y Kasemo, B. *Journal of Alloys and Compounds* (1996).

[5] Onoro, M., Fernandez, J.F., Ares, J.R., Ferrer, I.J. y Sanchez, C. *Journal of Alloys and Compounds*. (2015).

[6] Ares, J.R., Leardini, F., Diaz-Chao, P., Ferrer, I.J., Fernandez, J.F. y Sanchez, C. *International Journal of Hydrogen Energy*. (2014)

[7] Wang, Y., Li, M., Yang, Y., Zhao, X., Ma, E. y Shan, Z. *Journal of Materials Science & Technology*. (2020).

[8] Borgschulte, A., Westerwaal, R.J., Rector, J.H., Dam, B. y Griessen, R. *Applied Physics Letters* (2004).

[9] Hancock, J. y Sharp, J. *Journal of the American Ceramic Society* (1972).

[10] Hadjixenophontos, E. *Hydrogen transport in thin films: Mg-MgH2 and Ti-TiH2 systems.* (2018).

[11] Gonzalez, R., Chen, Y. y Tsang, K. *Physical Review* (1982).

[12] Wu, G., Zhang, J., Wu, Y., Li, Q., Chou, K. y Bao, X. *Journal of Alloys and Compounds*. (2009).

# CHARACTERIZATION OF HIGH ENTROPY ALLOYS MnCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> AND C<sub>0</sub>CrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> WITH ADDITIONS IN DIFFERENT AMOUNTS OF Cu AND M<sub>0</sub> AFTER HIGH TEMPERATURE THERMAL TREATMENTS

<u>César Fernández-Jiménez<sup>1</sup></u>, Isaac Toda-Caraballo<sup>1</sup>, Álvaro Ridruejo<sup>2</sup>, David San-Martín<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Materalia research group, Physical Metallurgy Department, CENIM-CSIC, Avda Gregorio del amo 8, 28040 Madrid, Spain; <u>cesar.fernandez@cenim.csic.es</u>

<sup>2</sup>Department of Materials Science, Polytechnic University of Madrid, E.T.S. de Ingenieros de Caminos, 28040 Madrid, Spain

**Summary**: Two high entropy alloy (HEAs) families, based on  $CoCrFe_2Ni_2$  and  $MnCrFe_2Ni_2$  compositions, with different additions of Cu and Mo, have been designed for high temperature applications. The  $CoCrFe_2Ni_2$  alloys corresponds to the most studied system in the HEAs community, while in the MnCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> alloys, Co is substituted by Mn in order to obtain more affordable alloys with similar or better mechanical properties and resistant to high temperatures in nuclear environments. The recrystallization and grain growth behaviour has been investigated in the initially deformed microstructure of these alloys between 1000 and 1200 °C (10 min holding time). Both alloy families fully recrystallize only after heating above 1100 °C. Segregation of Cu and Mn has been detected only at the grain boundaries of MnCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> alloys, especially for the higher Cu contents and after heating above 1150 °C. MnCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> alloys especially strength but a lower strain-hardening exponent.

**Keywords**: High entropy alloys, heat treatment, recrystallization, grain growth, segregation, chemical etching, SEM, EDS, mechanical characterization.

#### 1. INTRODUCTION.

High entropy alloys (HEAs) [1-5] emerged in 2004 as a new paradigm in metallurgy. As opposite to classical metallurgy, where a principal element defines the alloy, HEAs are based on the use of several elements in similar content. The term was initial proposed by Yeh et al [5], although, independently, a work by Cantor et al [6] developed a similar concept which was defined as multi-principal element alloys (MPEAs) [6]. Both alloy concepts are closely related to each other and show a great number of possibilities in the development of new alloys.

The alloys that have been studied in this master's thesis are CoCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> and MnCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>, both with additions in different amounts of Cu and Mo. A major limitation of the CoCrFeNi system is its mechanical properties [7], but on the other side, it has good microstructural stability [7-9]. Therefore, a large amount of research has been carried out investigating the influence of different additions of chemical elements, either to improve their mechanical properties or to improve other properties. The most relevant for this research work are solid solution hardening [10] and the exploration of TRIP/TWIP effects [11] without overly compromising their microstructural stability. On the other hand, a disadvantage of any alloy containing Co is that it cannot be applied in a nuclear radiation environment due to its activation. This is one reason why new HEAs are being developed to replace Co, which adds to its high price and scarce availability.

The use of Co is common in HEAs since it helps stabilizing the FCC phase. Once Co is removed, other FCC-stabilizer must be added. This is the case of Mn, which has been seen to help in the microstructural stability in HEAs, but also in commercial alloys, such as austenitic stainless steels, which make alloys based on the CrFeNiMn system attractive for nuclear applications [12,13].

Thus, in this project, the CoCrFeNi+Cu+Mo is studied, in parallel to the MnCrFeNi+Cu+Mo in order to investigate the Co-by-Mn replacement. The composition is selected according to the empirical solid solution formation rules, where Co (in the first family) is maintained with low content, as well as Cr in order to avoid  $\sigma$ -phase formation but high enough to keep oxidation resistance. Therefore, the compositions CoCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> and MnCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> are selected for the base alloys, and additions of Cu and Cu-Mo, in different amounts are included. The objective of this work is to study the recrystallization and grain growth behavior of these alloys after the application of different heat treatments between 1000 and 1200 °C. Afterwards, mechanical properties of these microstructures were evaluated. The investigation is oriented to provide a deep insight into these alloys, and cover, at the same time, a wide range of microstructural and mechanical experimental skills.

#### 2. METHODOLOGY.

In this master's thesis several compositional variations around two base alloys have been studied (Table 1). The two base alloys have the designation A2 and MAT1 and have, as chemical composition, CoCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> for A2 and

Tuble It fingh endopy unops investigated in this research (as designed). Compositions are provided in allos								
		Со	Cr	Fe	Mn	Ni	Cu	Mo
(CoCrFe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> ) <sub>0.9</sub> (Cu <sub>x</sub> Mo <sub>1-x</sub> ) <sub>0.1</sub>	A2_1	15	15	30	-	30	10	-
	A2_2	15	15	30	-	30	6.67	3.33
	A2_3	15	15	30	-	30	5	5
	MAT1_1	-	15	30	15	30	10	-
(MnCrFe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> ) <sub>0.9</sub> (Cu <sub>x</sub> Mo <sub>1-x</sub> ) <sub>0.1</sub>	MAT1_2	-	15	30	15	30	6.67	3.33
	MAT1_3	-	15	30	15	30	5	5

Table 1: High entropy alloys investigated in this research (as-designed). Compositions are provided in at.%

MnCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> for MAT1. The samples have been homogeneized at 1200 °C for 5 h and hot-forged just after being removed from the furnace, and air cooled to room temperature. After the process of homogenization and forging, the alloys were subjected to different heat treatments (Table 2) using the heating and cooling system of a dilatometer.

**Table 2.** Heat treatment conditions investigated. HR stands for Heating Rate, T is the temperature, t is the holding time and CR is the cooling rate.

	HR	Т	t	CR
	[°C/s]	[°C]	[s]	[°C/s]
A2_1, A2_3	5	1000, 1050, 1100, 1150,1200	600	50
A2_2, MAT1	5	1100, 1150, 1200	600	50

A detailed characterization of the samples was carried out using optical microscopy, SEM, XRD, hardness tests and compression tests. The heat treated samples were prepared using standard metallographic techniques, finishing with a 0.25  $\mu$ m diamond cloth. The grain boundaries were revealed using either using electrolytic etching with oxalic acid (10 %) or Kalling's n° 2.

#### 3. RESULTS AND DISCUSSION.

Firstly, to reveal the grain boundaries, several etchants have been tested. In this regard, kalling's 2 reagent has given the best results in MAT1 alloys, whereas electrolytic etching with an oxalic acid solution has worked better for the A2 alloys.

Figure 1 shows two examples of the microstructures obtained after the application of the homogeneization and hot forging treatments (alloys A2\_1 and MAT1\_1). Similar microstructures have been observed in all the alloys investigated. These optical images reveal that dynamic recrystallization has barely occurred during hot-forging; some recrystallized regions coexist with large areas that remain deformed, suggesting that the recrystallization temperatures ( $T_r$ ) of A2 and MAT1 alloys is located at very high temperatures. Therefore, the deformed microstructures possess a high thermal stability, comparable to nickel-based superalloys [14-15]. X-ray diffraction analysis performed in all these microstructures confirm that A2 and MAT1 alloys possess an FCC single-phase crystal structure.



**Figure 1.** Light optical images of the microstructure of the alloys a) A2\_1 and b) MAT1\_1 after the homogeniezation at 1200 °C for 5 h and hot forging plus air-cooling to room temperature.

With the aim of recrystallizing the microstructure shown in Figure 1, the alloys have been subjected to the heat treatments described in Table 2. Surprisingly, the A2 alloys do not recrystallize after heating to  $1000 \,^{\circ}C$  and  $1050 \,^{\circ}C$  and holding for 10 minutes (images not shown), confirming the high thermal stability of these microstructures. Only after heating to or above  $1100 \,^{\circ}C$ , a complete recrystallization has been achieved within 10 minutes. It should be mentioned that longer holding times than those tested in this work should likely promote recrystallization at lower temperatures. However, the lower the temperature, the longer this time should be. Figure 2 provides several examples of recrystallized microstructures in some of the alloys investigated at 1100 and 1200 °C.

The micrographs have been digitally treated to obtain a detailed description of the grain size distribution. Table 3 summarizes the average grain size (with the associated standard error) for all the alloys and conditions analysed. As it would be expected, the larger the heating temperature, the larger the grain size for a given alloy. Besides, A2 alloys have larger average grain sizes than MAT1 ones. In Figure 2, it can be also realized that in MAT1\_1 alloy the grain boundaries appear severely etched in black at temperatures higher than 1100 °C (see Figure 2f). Similar behaviour has also been detected in the MAT1\_2 alloy.

Along with the average grain size values, Table 3 summarizes the activation energies (Q) for grain growth. These have been estimated considering a parabolic grain growth law:

$$d^2 - d^2_0 = kt \tag{1}$$

With d the grain size and t the time, and an Arrhenius type of equation for parameter k:

$$k = k_0 \exp(-Q/RT)$$
 (2)

**Table 3.** Average grain size vs temperature and activationenergy Q for the alloys.

	(	Q [KJ/mol]		
	1100 °C	1150 °C	1200 °C	
A2_1	83.7 ± 3.6	$126.5 \pm 8.5$	151.6 ± 10.4	374
A2_2	$88.6\pm5.2$	$118.3\pm8.6$	$162.5\pm8.1$	358
A2_3	$62.4\pm2.3$	$115.0\pm5.4$	259.7 ± 18.4	369
MAT1_1	$29.2\pm0.8$	37.6 ± 1.4	$45.4 \pm 1.3$	405
MAT1_2	$45.7\pm2.1$	$60.5\pm2.6$	$76.7\pm5.0$	391
MAT1_3	$61.5\pm3.9$	$86.0 \pm 7.0$	$158.5 \pm 11.3$	370

With R the ideal gas constant and T the temperature. In MAT1 alloys, the higher the amount of Cu, the higher the activation energy, due to the co-segregation of Cu-Mn at the grain boundaries, which lowered their mobility and decelerated the grain growth.

To investigate further the etching response observed in MAT1 alloys, as-polished samples of the microstructures of alloy MAT1\_1 obtained after heating to 1150 and 1200 °C have been inspected using backscatter electron (BSE) images (Figure 3a and b, respectively). These images also show that a second lighter phase seems to be present at the grain boundaries. Energy dispersive spectroscopy (EDS) line scans (yellow dash lines) and point analysis S1-S2 (see results in Table 4) confirm the presence of Cu and Mn segregated at the grain boundary. This type of segregation during thermal treatments is a major problem in many Cu added alloys, since the presence of these Cu/Mn rich regions lowers the melting temperature at these locations [16]. In this regard, softening (bending) of the samples has been observed during heating, especially in alloy MAT1 1 after heating to 1200 °C. This segregation behaviour has not been detected in A2 alloys.

Table 4. EDS point analyses pointed out by whitearrows in Figure 3c (Alloy MAT1\_1 - 1200 °C held for10 min). The analysis are provided in at.%.

MAT1_1 1200 °C	0	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
<b>S</b> 1	-	3.3	20.1	7.1	18.1	51.4
S 2	-	3.7	20.0	7.5	20.6	48.2
S 3	-	15.8	10.7	32.6	29.3	11.6
S 4	-	15.6	11.2	30.4	30.7	12.1
S 5	62.6	25.4	12.0	-	-	-

To complement the microstructural characterization, compression tests have been carried out to investigate the mechanical behaviour of alloys A2 and MAT1. From these compression test, the yield strength has been determined. In addition, the strain hardening exponent (n) has been obtained after fitting the experimental stress-strain curve to Eq (3):

$$\sigma = C_0 \, \varepsilon^n \tag{3}$$



**Figure 2.** Light optical micrographs of the microstructure of alloys A2\_1 (a,b); A2\_3 (c,d); MAT1\_1 (e,f) and MAT1\_3 (g,h) after heating to 1100 and 1200 °C and holding for 10 min. Images a) to d) have been taken under bright field illumination while e) to h) using Nomarski differential interference contrast (DIC) microscopy.



**Figure 3.** SEM-BSE images of the microstructure MAT1\_1, after heating to a) 1150 and c) 1200 °C. The yellow dashed line shows the location where the EDS line analysis have been measured (results shown in plots b) and d). Labels S1 – S5 show where the point EDS analyses have been performed in c). The results have been summarized in Table 4.

In this equation,  $\sigma$  is the true stress,  $\varepsilon$  the true strain,  $C_0$  is the strength coefficient and n the strain hardening exponent. In the plot depicted in Figure 4, the strain hardening exponent is compared against the yield strength for the two alloy families (A2 and MAT1).

Two areas with different properties have been highlighted with an ellipse. The MAT1 alloys have a higher yield strength but a lower strain hardening exponent compared to A2 alloys. This is likely related to the presence of Mn, used as a substitute for Co in the composition of MAT1 alloys. The expected strengthening effect of Mo is more obvious in the MAT1 alloys. In addition, a different behaviour is observed when comparing each alloy heat treated at different temperatures; alloys treated at 1200 °C (marked with ×) have a lower work hardening ability than the alloys treated at lower temperatures, where the best performance is observed in the samples heat treatments at 1100 °C (marked with dots).



Figure 4. Strain hardening exponent vs yield strength.

#### 4. CONCLUSIONS.

The following main conclusions can be highlighted from this investigation concerned with the influence of different heat treatments on the recrystallization and grain growth behaviour of two different families of high entropy alloys (A2 and MAT1) as well as their mechanical compression performance:

1) Kalling's 2 reagent has been demonstrated to reveal clearly the grain boundaries in MAT1 alloys, whereas an electrolytic solution of 10 % oxalic acid works best for A2 alloys.

2) Only after heating to 1100 °C the initially deformed, hot-forged microstructure of both alloy families MAT1 and A2 can be recrystallized after 10 min holding time, pointing out the high recrystallization temperature ( $T_r$ ). This result along with the high activation energy for grain growth estimated for these alloys show that they possess a high thermal stability.

3) High temperature heat treatments performed in alloys MAT1\_1 and MAT1\_2 at 1150 °C and 1200 °C promote the co-segregation of Cu and Mn at the grain boundaries, reaching values of ~50 at.% Cu, ~20 at.% Ni and Mn, and ~10 at.% of Fe+Cr. The decrease in Cu and increase in Mo, minimizes this segregation so that it was not detected in MAT1\_3. In addition, the absence of this segregation in the Co-alloyed (A2) samples, suggest that the presence of Co avoids this segregation.

4) Compression tests performed in both alloy families show that MAT1 alloys have a higher yield strength and a lower strain hardening exponent than A2 alloys. This can be attributed to the presence of Mn, used as a substitute for Co in the composition of MAT1 alloys. The expected strengthening effect of Mo is only relevant in the MAT1 alloys and not so evident in A2 alloys.

#### 5. REFERENCES.

[1] Chen T.K., Shun T.T., Yeh J.-W., Wong M.S., Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering, Surf. Coat. Technol. 188-189 (2004) 193-200.

[2] Hsu C.-Y., Yeh J.-W., Chen S.-K., Shun T.-T., Wear resistance and high temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl0.5Fe alloy with boron addition, Metall. Mater. Trans. A 35 (2004) 1465-1469.

[3] Huang P.-K., Yeh J.-W., Shun T.-T., Chen S.-K., Multiprincipal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating, Adv Eng. Mater. 6 (2004) 74-78.

[4] Yeh J.-W., Chen S.-K., Gan J.-W., Lin S.-J., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.- Y., Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements, Metall. Mater. Trans. A 35 (2004) 2533-2536.

[5] Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y., Nanostructured highentropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, Adv. Eng. Mater. 6 (2004) 299-303.

[6] Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B., Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, Mater. Sci. Eng. A 375-377 (2004) 213-218.

[7] Zaddach A. J., Scattergood R. O., and Koch C. C., "Tensile properties of low-stacking fault energy high-entropy alloys," Mater. Sci. Eng. A 636 (2015) 373-378.

[8] Wang W. R., Wang W. L., and Yeh J. W., "Phases, microstructure and mechanical properties of AlxCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures," J. Alloys Compd., 589, (2014), 143-152.

[9] Brif Y., Thomas M., and Todd I., "The use of high-entropy alloys in additive manufacturing," Scr. Mater. 99 (2015) 93-96.

[10] Isaac Toda-Caraballo, Pedro E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo, Modelling solid solution hardening in high entropy alloys, Acta Mater. 85 (2015) 14-23.

[11] Li Z., Tasan C. C., Springer H., Gault B., and Raabe D., "Interstitial atoms enable joint twinning and transformation induced plasticity in strong and ductile high-entropy alloys," Sci. Rep., 7 (2017) 1-7.

[12] Wu Z., Bei H., Microstructures and mechanical properties of compositionally complex Co-free FeNiMnCr18 FCC solid solution alloy, Mater. Sci. Eng. A 640 (2015) 217-224.

[13] Kumar N., Li C., Leonard K., Bei H., Zinkle S., Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation, Acta Mater. 113 (2016) 230-244,

[14] Humphreys F.J., Hatherly M., Recrystallization and related annealing phenomena, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK, Elsevier Ltd, (2004)

[15] Wang Y., Shao W.Z., Zhen L., Zhang X.M., Microstructure evolution during dynamic recrystallization of hot deformed superalloy 718, Mater. Sci. Eng. A 486 (2008) 321-332.

[16] Roya R.K., Panda A.K., Das S.K., Govind, Mitra A., "Development of a copper-based filler alloy for brazing stainless steels", Mater. Sci. Eng. A 523 (2009) 312-315.

# NORMAS DE PRESENTACION DE LA REVISTA "MATERIAL-ES"

#### <u>A. Pérez<sup>1</sup>, M. Martínez<sup>1</sup>, J. López<sup>2</sup></u>

<sup>1</sup>Centro y dirección 1, antper@unizere.es <sup>2</sup>Centro 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. Pérez<sup>1</sup>, M. Martínez<sup>1</sup>, J. López<sup>2</sup></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.