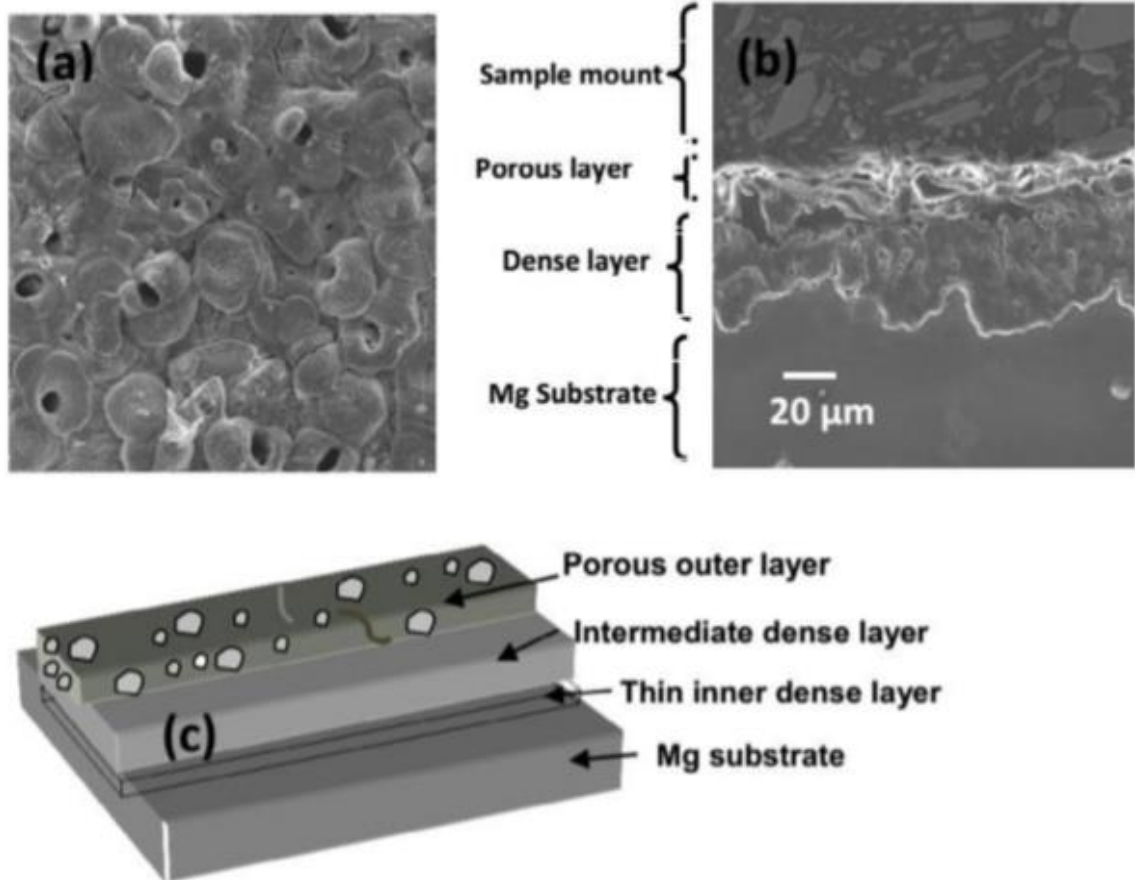


Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES



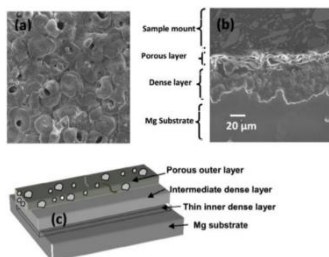


Imagen de Portada:

Esquema de las capas de un recubrimiento obtenido por oxidación electrolítica con plasma en sustratos de Mg.

DEGRADACIÓN CONTROLADA DE MAGNESIO CON
RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR OXIDACIÓN
ELECTROLÍTICA CON PLASMA

María D. Martín, E. Matykina

Editor

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

Secretaría

Anna Muesmann. *SOCIEMAT. Madrid. España.*

Junta Directiva de SOCIEMAT

Presidente:

Juan José de Damborenea González

Vicepresidente:

Rodrigo Moreno Botella

Secretaria:

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

Tesorera:

Anna M^a Muesmann Torres

Presidente Saliente:

Paloma Fernández Sánchez

Vocales:

M^a Victoria Biezma Moraleda

Jose Ygnacio Pastor Caño

M^a Teresa Pérez Prado

José Luis Plaza Canga-Argüelles

Daniel Sola Martínez

URL: <http://sociemat.es>

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

Tel.: 618 170 493

Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT

Entidad inscrita en el R^o Nacional de Asociaciones del

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

ÍNDICE

ARTÍCULOS

Premio SOCIEMAT Caja de Ingenieros Mejor Trabajo de Fin de Grado en Ingeniería en Materiales

Degradación controlada de magnesio con recubrimientos obtenidos por oxidación electrolítica con plasma

María D. Martín, E. Matykina 29

Finalistas Premio SOCIEMAT FEMS Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia de Materiales

Plasmas atmosféricos de barrera ferroeléctrica para la descomposición de CO₂

P. Navascués, Ana Gómez-Ramírez y Agustín R. González-Elípe 33

Nuevas técnicas para la caracterización mecánica de recubrimientos obtenidos mediante proyección en frío (cold spray)

S. Tarancón, E. Tejado..... 37

Synthesis and characterization of three-dimensional ITO nanoelectrodes

J. Castillo-Seoane, J. Gil-Rostra, A. Borrassa, L. M. Martínez Tejada 41

EDITORIAL

Un afectuoso saludo a toda la gente que está apoyando las iniciativas de SOCIEMAT. Nos aproximamos, un año más, al Día Mundial de los Materiales, el 6 de noviembre. Como ya se ha venido haciendo en los dos últimos años, celebraremos ese día con un evento, que tendrá lugar en la sede de la ETSI de Caminos, Canales y Puertos de Madrid. En dicho evento se entregarán los premios de SOCIEMAT de este año 2019 en sus modalidades de:

Premio SOCIEMAT a la **Difusión y Educación Científica en Materiales**, que este año se ha otorgado a la Prof. Dra. **Paloma Fernández**, Catedrática del Departamento de Física de Materiales en la Universidad Complutense de Madrid.

Premio Caja de Ingenieros al **Mejor Trabajo de Fin de Grado** en Ingeniería de Materiales 2019, que este año ha correspondido a D^a. **M^a Dolores Martín**, Graduada en Ingeniería de Materiales por la Universidad Complutense de Madrid.

Premio SOCIEMAT al **Mejor Trabajo Fin de Máster** en Ciencia de Materiales 2019, el cual se decidirá tras su exposición por parte de los autores durante el evento programado para el Día de los Materiales. Este año los finalistas que presentarán su trabajo, y entre los que se elegirá al ganador, son los siguientes: **Paula Navascués**, del ICMS (CSIC-US), **Sandra Tarancón**, de la ETSI Industriales (UNED) y **Javier Castillo-Seoane**, del ICMS (CSIC-US).

En este número contamos con cuatro artículos científicos, que son los redactados por la ganadora del premio al Mejor Trabajo Fin de Grado y los tres finalistas del Premio al Mejor Trabajo Fin de Master.

Finalmente, anunciamos que en breve estará disponible la información necesaria para la participación en el próximo Congreso Nacional de Materiales CNMAT2020, a celebrar en Málaga los días 23-26 de junio del 2020. En esta edición del Congreso, se ofrecerá un programa multidisciplinar con más de 10 simposios y se llevará a cabo la Escuela de Materiales, con 3 cursos de distintas tecnologías relacionadas con la síntesis y procesamiento de materiales cerámicos y compuestos. Estos cursos se harán en colaboración con la Sociedad Americana de Cerámica (American Ceramic Society) a través del correspondiente capítulo en España. Os animamos a consultar periódicamente la página web del Congreso (<https://cnmat2020.com/>) y a comenzar a hacer vuestros planes de participación en las interesantes propuestas que estamos tratando de ofrecer.

Premio SOCIEMAT Caja de Ingenieros Mejor Trabajo de Fin de Grado en Ingeniería en Materiales
DEGRADACIÓN CONTROLADA DE MAGNESIO CON RECUBRIMIENTOS
OBTENIDOS POR OXIDACIÓN ELECTROLÍTICA CON PLASMA

María D. Martín¹, E. Matykina²

¹ Graduada en Ingeniería de Materiales por la Universidad Complutense de Madrid, mariad39@ucm.es

² Departamento de Química e Ingeniería de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid.

Resumen: En el presente trabajo se realiza una revisión de las características y propiedades que adquieren ciertas aleaciones de Magnesio tras someterlas a un tratamiento de oxidación electrolítica con plasma (PEO). Se trata de un reciente método de tratamiento superficial que permite crear recubrimientos cerámicos de elevado interés sobre una gran variedad de sustratos. Es posible generar recubrimientos con unas características muy específicas y controladas, a través de la variación de distintos parámetros que participan en el proceso (electrolito, tiempo, frecuencia, voltaje, densidad de corriente...). Su aplicación es de gran interés en el campo de la biomedicina, para su uso como implantes. Los recubrimientos retrasan el tiempo de degradación de los implantes, igualándolo al tiempo de generación de hueso y, además, mantienen la integridad mecánica de éstos durante todo el proceso.

Palabras clave: Magnesio, PEO, recubrimiento cerámico, biovalidación in vitro, comportamiento a corrosión

1. INTRODUCCIÓN.

En los últimos 5 años, las aleaciones biodegradables de magnesio han adquirido gran importancia como implantes comerciales. Los implantes biodegradables proporcionan una opción viable para resolver los problemas asociados con los implantes metálicos permanentes, como la reestenosis, la trombosis, la irritación física permanente y la incapacidad de adaptarse al crecimiento y cambios en el cuerpo humano [25]. Entre las características más notorias del magnesio se encuentran su alta biocompatibilidad, alta resistencia específica, buenas propiedades biodegradables, capacidad de favorecer la osteoconductividad y un módulo elástico similar al del hueso, lo que hace que el Mg y sus aleaciones tengan un papel importante en el campo de la biomedicina. Los elementos más empleados para formar aleaciones son el Aluminio y las Tierras Raras, capaces de mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión. En los últimos años se ha abierto las puertas a alear con Zn y Ca, presentes en el cuerpo humano, de manera que serán aleaciones más naturales [1].

Diferentes implantes comerciales de Mg están mostrando hoy en día un comportamiento muy satisfactorio. El primer stent cardiovascular base Mg fue en 2004, cuando Di Mario et al. probaron el stent Lekton Magic (Biotronik AG, Bülach, Suiza), hecho de WE43, una aleación de Mg que contiene también <5% de Zirconio, <5% de Yttrio y <5% de tierras raras, demostrando una remodelación positiva y un rápido proceso de endotelialización (formación del tejido que recubre la zona interna de los vasos sanguíneos).

El Lekton Magic se mejoró aún más y se convirtió en la primera versión del stent metálico absorbible (AMS1) (Biotronik, Berlín, Alemania). No tenía ningún recubrimiento de polímero ni producía liberación de

fármaco. Desde 2005 hasta 2007, la AMS1 se probó en humanos para tratar las arterias de las extremidades inferiores en adultos, así como la aorta y las arterias pulmonares en pacientes pediátricos [1]. Los principales problemas que presentaba eran una reabsorción casi completa a los 4 meses y una disminución significativa del vaso causado por la pérdida temprana de la fuerza radial.

La necesidad de ralentizar aún más el tiempo de degradación es un hecho importante en ciertos implantes ortopédicos. Como se observa, los implantes comerciales han sido empleados para stents, donde se necesita un tiempo de degradación relativamente corto y la integridad mecánica no es un factor tan crítico. En cambio, las fracturas tardan en curar varios meses, y durante este tiempo necesitan mantener sus propiedades mecánicas (límite elástico), por lo que la degradación se ha de retrasar aún más. Las tierras raras se han empleado como aleantes para el magnesio, ya que aumentan las propiedades mecánicas y permiten su integridad durante más tiempo, ya que poseen alta resistencia frente a la corrosión. El problema que surge con estas aleaciones es que los elementos que se añaden no son necesarios para el metabolismo y se expulsan del cuerpo con dificultad, son metales pesados.

Suelen encontrarse en pequeñas cantidades, y por eso no es frecuente que den problemas, pero en implantes de gran tamaño, como los que pueden emplearse en la pierna, la cantidad de estos elementos ya sería significativa. Elementos como el Zr no se degradan, por lo que, al degradarse el implante, estas partículas las arrastra el torrente sanguíneo y pueden acabar en zonas como el riñón. Por ello se pensó en aleaciones más naturales, como las aleaciones de Mg-Zn-Ca. El problema de estas aleaciones era que tanto sus propiedades mecánicas como la resistencia a la

corrosión no eran tan buenas como las aleaciones WE43. Por ello se abrieron las puertas al tratamiento superficial por oxidación electrolítica por plasma (PEO). Este método permitía obtener recubrimientos sobre los sustratos con características muy específicas de tiempo de degradación, y mejorar los problemas de pérdida de integridad mecánica. El método PEO se ha comprobado en numerosos estudios que es el más eficaz y obtiene los mejores resultados.

2. - ESTADO DEL ARTE.

2.1 Tratamiento superficial

La oxidación electrolítica por plasma (PEO) es un proceso relativamente nuevo. Se trata de un método de oxidación anódica mediante el cual se producen materiales cerámicos gruesos, duros y porosos. Consiste en una modificación electroquímica que crea una capa cerámica de óxidos y otras fases sobre la superficie del metal, debido a la aplicación de una diferencia de potencial en un medio electrolítico. La superficie de la muestra a modificar actúa como ánodo mientras que el cátodo es un metal inerte. Se producen descargas eléctricas de corta duración ($10\ \mu\text{s}$ – $3\ \text{ms}$) sobre la superficie, de manera que pasivan el metal, y la hidrólisis del electrolito trae consigo la oxidación del metal generándose óxidos e incorporando especies químicas procedentes del electrolito. El método PEO siempre implica la generación de descargas locales debido a la ruptura dieléctrica de la película anódica de óxido formada y a la ionización del gas generado mediante un campo eléctrico elevado. En la siguiente figura se muestra el procedimiento de descarga del proceso PEO. Cabe señalar que en la imagen se presenta como sustrato el aluminio, pero es indiferente ya que los procesos de descarga son independientes del sustrato.

Las características microestructurales de los recubrimientos de PEO dependen de las condiciones operativas, y el grosor del revestimiento puede variar entre 1 y $200\ \mu\text{m}$. Los recubrimientos de PEO en sustratos de magnesio poseen estructuras de tres capas (**Figura 1**) [2]; una capa interna barrera, de $< 1\ \mu\text{m}$ de espesor, que aporta la protección principal contra la corrosión, una capa intermedia con escasos poros y una capa externa con rugosidad y porosidad variables.

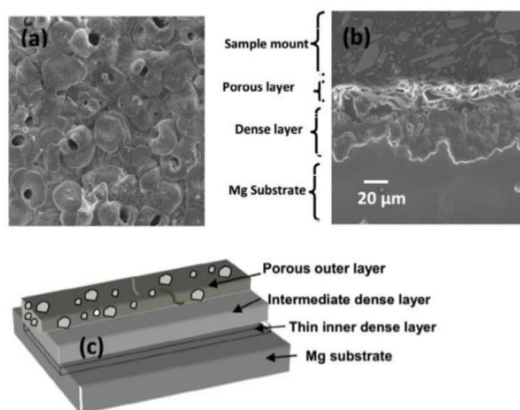


Figura 1. Esquema de las capas del recubrimiento realizado por PEO [2].

El método de corriente continua (DC) se usa principalmente para los procesos de PEO. La medición de la variación de voltaje en las celdas electroquímicas en función del tiempo puede revelar las etapas principales en los procesos de PEO. Estas variaciones de voltaje en función del tiempo de proceso han sido estudiadas por muchos investigadores. En la **Figura 2** se muestra una gráfica de voltaje-tiempo en un proceso de PEO en un sustrato de magnesio [2].

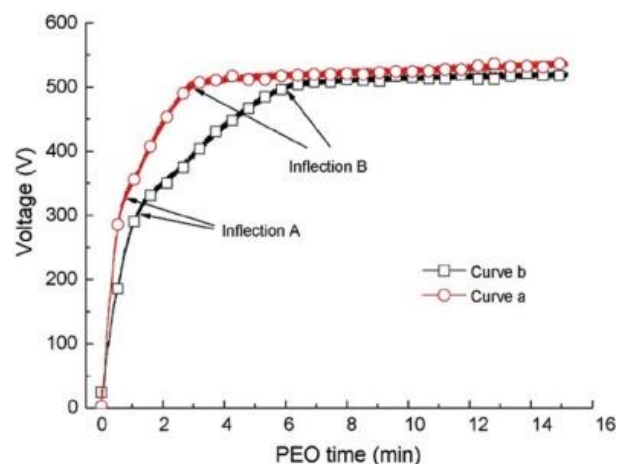


Figura 2. Respuestas de tiempo y voltaje para el proceso de PEO de aleaciones de magnesio en solución de Na_2SiO_3 [2].

El primer punto de inflexión en la curva de voltaje está asociado con el voltaje de ruptura, que ocurre después del fenómeno de chispa primaria. El voltaje de ruptura depende en gran medida de la concentración y la conductividad del electrolito. A través de este proceso, la descarga eléctrica en la interfaz metal / electrolito se emplea para mejorar la formación de la película, optimizar las fases y la composición química de la película, y fabricar una película gruesa. La alta energía en los sitios de descarga eléctrica permite fundir el sustrato y la película pasiva y convertirlos en un revestimiento cerámico duro con componentes del electrolito. El segundo punto de inflexión, después del cual las características de la superficie metálica cambian drásticamente, se denomina voltaje crítico. En este paso, el voltaje de la celda alcanza un valor aproximadamente constante y también se producen chispas de estado estacionario en la superficie del metal.

2.2 Caracterización de recubrimientos

Para conocer las propiedades y características de los recubrimientos se emplean las técnicas de SEM, microscopio electrónico de barrido, y DRX o EDX análisis de rayos X. Con ellas se puede estudiar la influencia de los distintos parámetros que entran en juego en el proceso PEO.

A continuación, se muestra la influencia de la frecuencia a través de imágenes SEM. La **Figura 3** ejemplifica cómo, al ir aumentando la frecuencia el tamaño de poro disminuye. Esto es debido a que, al aumentar la frecuencia, el tiempo para las descargas es menor, haciendo que éstas sean más débiles.

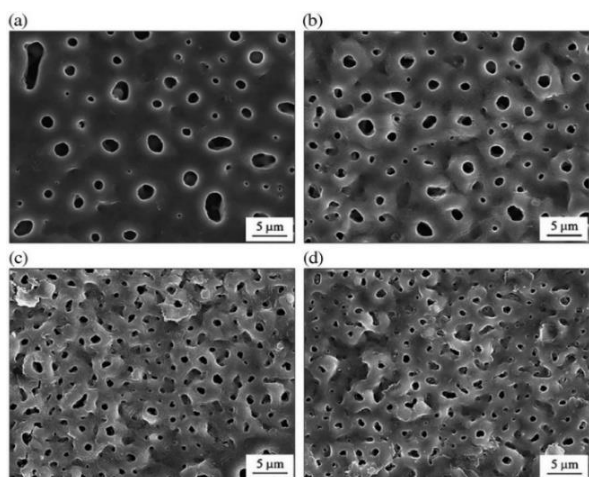


Figura 3. Imágenes SEM de los recubrimientos de PEO producidos sobre muestras AZ91 en electrolito base silicato a diferentes frecuencias: (a) 60, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000 Hz [2].

La influencia del electrolito también se estudia a través de imágenes SEM. Los dos electrolitos más comunes son: base fosfato y base silicato [3]. En la **Figura 4** se observa como en el electrolito base silicato (Na_2SiO_3), se consigue menor grosor y menos deserciones que en el electrolito base fosfato (Na_3PO_4), para una misma aleación de Mg. Por tanto, los recubrimientos obtenidos en electrolito base fosfato poseerán una peor adhesión.

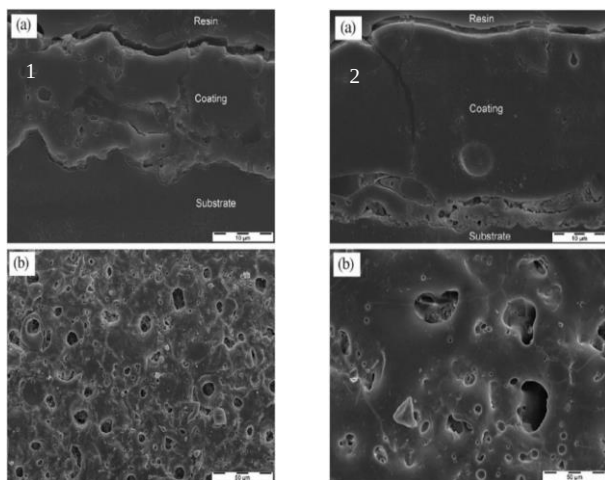


Figura 4. Imágenes SEM de aleaciones de Mg en electrolitos base silicato (1) y base fosfato (2) [2].

Los análisis DRX ofrecen información de la influencia de otros parámetros como el tiempo. En la **Figura 5** se observa la evolución de la intensidad de los picos de los espectros DRX al aumentar el tiempo en muestras de aleaciones AM50 en electrolito base fosfato.

Al aumentar ambos parámetros, los picos de sustrato (Mg) se vuelven menos intensos hasta desaparecer y se observa la aparición de un pico ancho y superficial indicando la presencia de fases amorfas.

Este hecho indica el predominio de las descargas tipo A y C en el proceso de PEO. Estas descargas son más débiles que las descargas tipo B. Esto es debido a que se producen en la interfaz electrolito-recubrimiento y se

alcanzan temperaturas menores, de manera que no ofrece la energía necesaria para pasar de estado amorfo a cristalino.

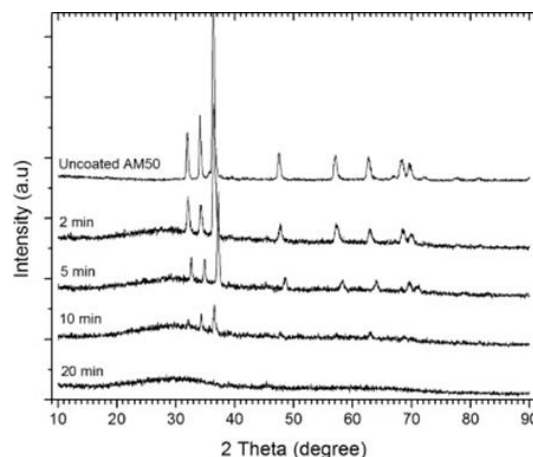


Figura 5. Patrones DRX (ángulo de visión) de AM50 Mg sin recubrimiento y AM50 Mg con recubrimiento para duraciones de 2 a 20 min [3].

3.- CORROSIÓN DE SISTEMAS PEO/MAGNESIO

Debido a la elevada reactividad química, los implantes de aleaciones de Mg poseen altas tasas de corrosión en las primeras etapas de la implantación, produciendo liberación de hidrógeno gaseoso, de la siguiente manera:



Esto supone una desventaja, ya que se forman cavidades en las inmediaciones del implante, por lo que son necesarios tratamientos superficiales que produzcan una barrera protectora frente a la corrosión.

Para evaluar la reactividad, velocidad de corrosión, se emplean dos maneras comunes: método gravimétrico, midiendo la evolución de H_2 , que suele ser de larga duración, pero permite conseguir valores muy próximos a la realidad, y otro grupo de métodos electroquímicos, de los cuales el más rápido y conveniente es EIS, análisis de impedancia. Este segundo método es difícil de interpretar, ya que no es fácil correlacionar los resultados con la realidad, pero conveniente para fines de comparación y selección de tratamientos.

En la **Figura 6** se observa como los recubrimientos de PEO reducen drásticamente la liberación de hidrógeno, así como el valor del pH. Estos dos hechos nos indican que el Mg está reaccionando más lentamente. Al desprenderse menos hidrógeno, según la fórmula el Mg reaccionará en menor medida. También ocurre con el pH. El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es un producto alcalino, que aumentaría el pH. Si se obtiene valores de pH más bajos nos indica que se estaría desprendiendo menos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y, por tanto, el Mg también reaccionaría más lentamente [4].

Estos dos hechos indican que los recubrimientos de PEO reducen en gran medida la velocidad de corrosión de las aleaciones de Mg, algo muy importante como se ha comentado en la Introducción para el mundo de la Biomedicina.

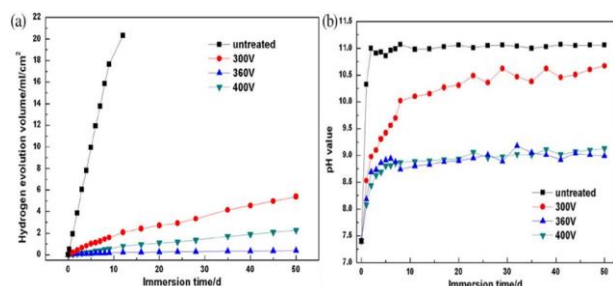


Figura 6. a) Variaciones de emisión de hidrógeno y b) Variaciones de pH en recubrimientos fabricados a diferentes voltajes [2].

Los análisis de impedancia corroboran los resultados obtenidos por los estudios de liberación de hidrógeno. En la **Figura 7** se puede concluir cómo con los recubrimientos se obtienen arcos capacitivos de mayor diámetro y menores valores de impedancia. Esto se traduce en una mayor resistencia a la corrosión, como se ha visto en numerosas investigaciones.

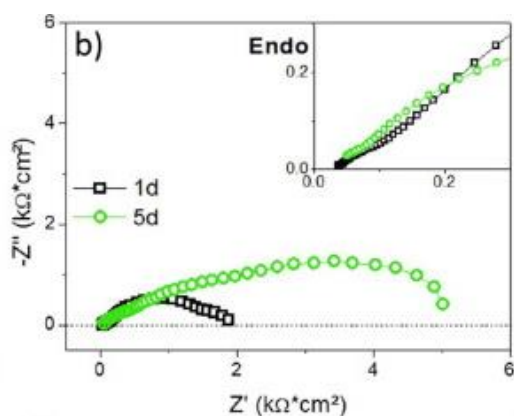
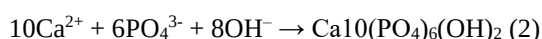


Figura 7. Diagrama de Nyquist típico para aleaciones de Mg tras tratamiento con PEO. Barrido de frecuencias de 50 KHz 10 mHz [4].

4.- BIOVALIDACIÓN IN VITRO.

Para ser usados como implantes, la superficie de éstos ha de tener bioactividad, de manera que se estimule la interacción celular y, por consiguiente, la osteoconductividad. Una manera de evaluar la bioactividad es a través de la capacidad de formación de apatita sobre la superficie. En la **Figura 8** se presenta el espectro DRX obtenido en muestras Mg-Zn-Ca tratadas con PEO. Aparecen picos relativos a la Hidroxiapatita, componente principal del hueso. Esto es debido a que, gracias al recubrimiento de PEO, se desprenden iones Mg^{2+} , Ca^{2+} y OH^- constantemente para superar el límite de solubilidad de la apatita en la solución SBF de acuerdo con la ecuación.



Además, se obtuvo una relación Ca/P de 1,57, muy similar a la del hueso, que es de 1,71.

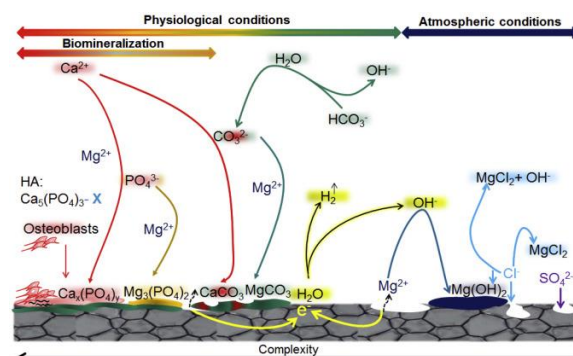


Figura 8. Productos de degradación formados tras el tratamiento PEO sobre aleaciones de Mg en solución SBF [5].

5.- CONCLUSIONES.

Los procesos de oxidación electrolítica por plasma son muy beneficiosos para las aleaciones de Mg desde el punto de vista del comportamiento a corrosión. Este efecto tiene mayor relevancia en el campo de la biomedicina, ya que dentro del cuerpo humano los implantes de Mg y sus aleaciones sufren una rápida degradación. Los recubrimientos producidos por PEO retrasan esa degradación, y además favorecen comportamientos como la osteointegración.

En diversos estudios de biovalidación In Vitro, se observa cómo los sustratos tratados con PEO presentan una tendencia a formar apatita sobre ellos, asemejándose aún más al hueso. Por lo tanto, los tratamientos con PEO resultan una solución muy versátil, ya que es aplicable a numerosos sustratos y, combinando todos los parámetros que entran en juego, es posible abordar los problemas que presentan las aleaciones de magnesio sin tratar, ofreciendo unas características muy concretas.

6.- REFERENCIAS.

- [1] Rapetto, C. & Leoncini, M., "Magmaris: a new generation metallic sirolimus-eluting fully bioresorbable scaffold: present status and future perspectives". *Journal of thoracic disease*, 9, S903-S913, 2017.
- [2] Barati, G., "Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications." *Journal of Magnesium and Alloys*, 5, 74-132, 2017.
- [3] Bakhsheshi-Rad, H., "Synthesis and in-vitro performance of nanostructured monticellite coating on magnesium alloy for biomedical applications." *Journal of Alloys and Compounds*, 773, 180-193, 2019.
- [4] Esmaily, M. "Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion". *Progress in Materials Science*, 89, 92-193, 2017.
- [5] González, J. "Magnesium degradation under physiological conditions – Best practice". *Bioactive Materials*, 3, 174-185, 2018.

Finalista Premio SOCIEMAT FEMS Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia de Materiales
PLASMAS ATMOSFÉRICOS DE BARRERA FERROELÉCTRICA PARA LA
DESCOMPOSICIÓN DE CO₂

P. Navascués, Ana Gómez-Ramírez y Agustín R. González-Elipe

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, ICMS (CSIC-Universidad de Sevilla). Grupo de investigación
Nanotechnology on Surfaces and Plasma. Américo Vespucio, 49. 41092 Sevilla
paula.navascues@icmse.csic.es

Resumen: en este trabajo se aborda el estudio de reacciones de eliminación de CO₂ mediante plasma atmosférico. Para ello se utiliza un reactor de lecho empacado de descarga barrera, generándose plasmas no térmicos en los que, debido a la alta energía de los electrones, se rompe la molécula de CO₂ a presión y temperatura ambiente. Para obtener altos valores de la tasa de conversión del gas y de la eficiencia energética, se barren distintas configuraciones experimentales, contraponiendo a los dieléctricos convencionales materiales ferroeléctricos como barrera. Se estudian lechos de Al₂O₃, BaTiO₃ y PZT, así como la incorporación de un disco de LiNbO₃. Las técnicas de diagnóstico usadas aportan información sobre los productos de reacción, los mecanismos de excitación y la caracterización eléctrica. De este modo, se propone que los mejores resultados los proporciona la configuración simple de PZT, lográndose una eficiencia energética del 20%, un valor alto en comparación con lo reportado hasta la fecha.

Palabras clave: Plasma Atmosférico, Conversión de CO₂, Descarga de Barrera Dieléctrica y Ferroeléctrica (DBD y FBD)

1. INTRODUCCIÓN

Informes recientes del IPCC, el Panel Intergubernamental de la ONU para el cambio climático, alertan sobre los graves efectos del aumento de la temperatura media del planeta en 1.5 e incluso 2°C. Las elevadas emisiones de CO₂ a la atmósfera constituyen la principal causa de dicho incremento [1]. Por esto, desde hace años se ha producido un auge de las líneas de investigación y el pertinente desarrollo tecnológico que pretenden paliar esta situación. Las propuestas tecnológicas que persiguen reducir o eliminar las emisiones de dicho gas de efecto invernadero a la atmósfera son ahora más necesarias que nunca.

Dentro del campo de las tecnologías de conversión de CO₂, es decir, aquellas aplicables en el caso de que no se pueda evitar la producción del gas, la Tecnología de Plasma juega un papel fundamental. Gracias a la energía y densidad de las especies presentes en el plasma, es posible que en el mismo se den reacciones químicas a presión atmosférica y temperatura ambiente, procesos químicos que en fase gaseosa no ionizada – convencional – requerirían altas presiones y temperaturas.

Los avances realizados en los últimos años en Tecnología de Plasma nos permiten abordar tanto la eliminación como la revalorización del CO₂. La eliminación o conversión del CO₂ a las formas moleculares más sencillas posibles, CO y O₂, se ha conseguido con resultados muy positivos para las descargas de microondas, así como las *gliding arc* (un tipo de descarga de arco). Sin embargo, sus condiciones de operación son complejas, lo que dificulta su escalabilidad [2]. Por este motivo, surge el interés en la configuración utilizada en

este trabajo, la Descarga de Barrera Dieléctrica (DBD). Ésta consiste en un plasma que se enciende entre dos electrodos, entre los que se sitúa una lámina de material dieléctrico. Estas descargas están caracterizadas por su sencilla operación, bajo coste energético y facilidad para ser aplicada de manera distribuida. De hecho, su invención a finales del siglo XIX tuvo un origen puramente industrial con el fin de generar ozono [3], siendo una tecnología implementada en la actualidad.

Los reactores de plasma DBD, si bien presentan facilidades para ser escalados industrialmente, se caracterizan por una baja eficiencia energética de los procesos que ocurren en su interior. Por esto, desde la Química del Plasma se propone el uso de configuraciones de lecho empacado – *packed bed* –. Se sustituye la lámina de material dieléctrico por material aglomerado o *pellets*, que llenan el espacio entre los electrodos, lo que requiere un menor voltaje de trabajo. Así mismo, durante los últimos años se ha propuesto el uso de materiales ferroeléctricos como barrera, en lugar de dieléctricos convencionales. Se opera con estos materiales por debajo de su Temperatura de Curie, es decir, en fase ferroeléctrica. Si bien es un tema en discusión, numerosos autores asocian tanto a la fase ferroeléctrica como a la elevada permitividad dieléctrica relativa (ϵ_r) de dichos materiales, los elevados valores de intensidad de corriente medida a bajo voltaje de operación [4]. Estas configuraciones de barrera reciben el nombre de FBD (del inglés *Ferroelectric Barrier Discharge*).

Revisiones bibliográficas recientes señalan que para configuraciones DBD la eficiencia energética del proceso de conversión de CO₂ está limitada aproximadamente en un 15% [2]. Existen pocos resultados reportados en

configuración FBD empaquetada, que es la que ha sido utilizada en este trabajo. Así mismo, se ha estudiado la adición a la arquitectura de barrera de un disco de material ferroeléctrico cristalino, existiendo antecedentes de la mejora introducida por el mismo para la eliminación de sustancias contaminantes en configuración FBD, debido a la probable emisión de electrones de mayor energía [5].

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Los experimentos se han llevado a cabo en un reactor de acero inoxidable, geometría cilíndrica y con placas plano-parallelas en su interior (Figura 1). Contiene dos electrodos de 7.5 cm de diámetro cada uno, siendo el diámetro interno del reactor 10.3 cm, de modo que el plasma se encuentra confinado entre los electrodos. El electrodo a tierra se sitúa en la base del reactor embebido en una pieza de material aislante, previniéndose así la formación de arcos eléctricos. Por otro lado, el electrodo activo se encuentra en la parte superior del reactor, conectado a un amplificador de alta tensión (Trek. Inc, USA, modelo PD05034) a través de un pasamuros. El amplificador está acoplado a un generador de funciones (Stanford Research Systems, modelo DS345) mediante el cual se generan señales sinusoidales con frecuencias de unidades de kHz. A través de una ventana se recoge la radiación emitida por la descarga, que es analizada posteriormente en un monocromador. El flujo de CO₂ (25 sccm) se introduce en el reactor por la parte inferior, por un orificio situado en el centro del electrodo a tierra, y sale por dos aberturas en la parte superior, de modo que se fomenta la difusión homogénea del mismo a través del lecho.

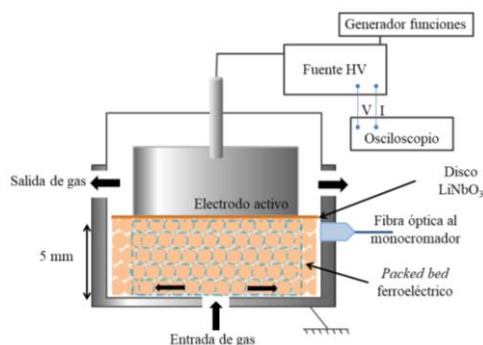


Figura 1. Esquema del interior del reactor, señalando el material de barrera ferroeléctrico (lecho y disco), el flujo de fases, la disposición de la fibra óptica y las conexiones eléctricas

En la Tabla 1 se indican los materiales empleados como barrera y algunas de sus propiedades.

Tabla 1. Resumen de las propiedades significativas de los materiales utilizados como barrera

Material	Geometría	Diámetro (mm)	ϵ_r	T _C (°C)
Al ₂ O ₃	Esferas	3	11.5	--
BaTiO ₃	Pellets	2	1250-10000*	120
PZT	Pellets	2-3	1900	332
LiNbO ₃	Disco cristalino	100	(85.2, 85.2, 28.7)	1210

* La permitividad dieléctrica relativa presenta esos valores en un rango de temperaturas entre 20 y 120°C

Durante la discusión, las configuraciones experimentales reciben los nombres 5AL, 5BT y 5PZT para los lechos con Al₂O₃, BaTiO₃ y PZT respectivamente, todos con una separación entre los electrodos de 5 mm. Así mismo, se añade “-D” al final para aquellas configuraciones en las que, manteniendo un lecho de material empaquetado de 5 mm, se añade un disco de material ferroeléctrico en la parte superior barrera (5BT-D y 5PZT-D).

Las técnicas de diagnóstico han sido realizadas *in situ* y han consistido en (1) Espectrometría de Masas (2) Espectroscopía Óptica de Emisión y (3) Caracterización eléctrica. Para (1) se ha utilizado un cuádrupolo (QMS, Sensorlab, Prisma Plus – Pfeiffer Vacuum) a partir del cual se estudia la variación de la relación masa/carga (m/q) 44, correspondiente al CO₂⁺, determinando así la tasa de conversión de CO₂ en la descarga. La técnica (2) se realiza con un monocromador Jobin-Yvon FHR640, obteniendo espectros de la intensidad de radiación emitida frente a la longitud de onda. Esto permite conocer los mecanismos de excitación presentes en la descarga y relacionarlos posteriormente con los procesos de ruptura de la molécula de CO₂. Por último, la técnica (3) se ha llevado a cabo midiendo la intensidad de corriente a través del circuito, así como la diferencia de potencial entre los electrodos, con un osciloscopio (Agilent Technologies, USA, modelo DSO-X 3024A) conectado a los monitores de salida del amplificador de alto voltaje. Las medidas eléctricas han sido tratadas de acuerdo con modelos sencillos de circuito equivalente propuestos en la bibliografía [6], de modo que se obtiene la potencia promedio consumida (P) a partir del área encerrada en la curva Q-V, que constituye una Figura de Lissajous, así como la capacidad asociada a la barrera (C_d) a partir de la pendiente de la zona de encendido de la misma, como se aprecia en la Figura 2.

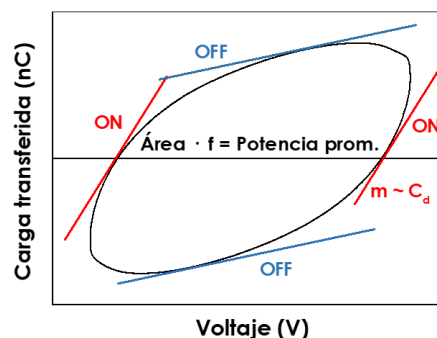


Figura 2. Figura de Lissajous característica de una configuración packed bed aplicando señal sinusoidal. Se indican los tramos de encendido (ON) y apagado (OFF) de la descarga

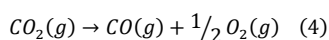
Las ecuaciones (1), (2) y (3) describen el cálculo de la tasa de conversión de CO₂, el parámetro SIE (*Specific Input Energy*) y la eficiencia energética del proceso, respectivamente, donde $\dot{n}_{CO_2}$ representa el flujo de gas.

$$\chi (\%) = \frac{\dot{n}_{CO_2(in)} - \dot{n}_{CO_2(out)}}{\dot{n}_{CO_2(in)}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$SIE \left(\frac{kJ}{mol} \right) = \frac{Potencia consumida (W)}{Flujo de gas (sccm)} \cdot \frac{60 s}{1 min} \cdot 24.5 \left(\frac{L}{mol} \right) \quad (2)$$

$$\eta (\%) = \frac{\chi (\%) \cdot \Delta H_{298K}^0 \left(\frac{kJ}{mol} \right)}{SIE \left(\frac{kJ}{mol} \right)} \quad (3)$$

El factor 24.5 L/mol se establece para las condiciones de trabajo experimentales (298K, 1 atm). Así mismo, la eficiencia energética se define en relación con la eficiencia del proceso termoquímico clásico, representado en la ecuación (4), por lo que es proporcional a la entalpía de disociación de la molécula de CO₂ a 298 K ($\Delta H^0=283$ kJ/mol).



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Lecho DBD vs. Lecho FBD

En primer lugar, se discuten los resultados obtenidos en condiciones de operación suaves, al aplicar baja frecuencia (1 y 2 kHz) y bajo voltaje (3.25 kV). Tal y como se aprecia en la Figura 3, para la configuración con dieléctrico convencional, 5AL, no se observa variación en la altura del pico $m/q=44$, antes (inicial) y después (final) de encender el plasma, a diferencia de lo que ocurre en los casos de lecho ferroeléctrico, siendo más acusado el cambio 5PZT.

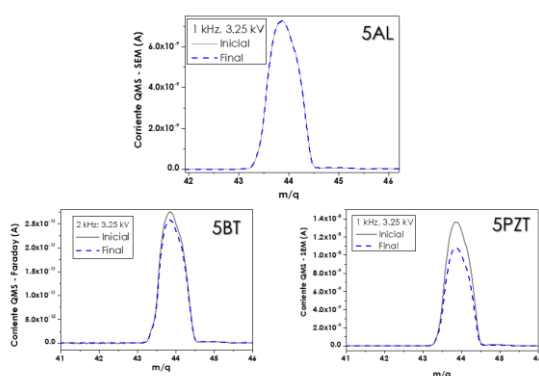


Figura 3. Espectros QMS para las configuraciones 5AL, 5BT y 5PZT bajo condiciones suaves de operación

De este modo, podemos confirmar la idoneidad de trabajar con lecho de material ferroeléctrico frente a dieléctricos como la alúmina. Los espectros para las configuraciones 5BT y 5PZT presentados en la Figura 3 son los realizados a la frecuencia óptima de operación de cada lecho, a 2 y 1 kHz respectivamente. En la Tabla 2 se recopilan todos los experimentos realizados en dichas configuraciones. Como se observa, la mejor combinación de tasa de conversión y eficiencia energética la proporciona 5PZT, con tasa de conversión y eficiencia energética del 20% a 1 kHz de frecuencia. De este modo, se supera el límite del 15% en la eficiencia energética presente mayoritariamente en la bibliografía. Hasta la fecha no se han reportado resultados para lecho de PZT en procesos de eliminación de CO₂; sin embargo, sí ha sido reportado con anterioridad en otros procesos de Química del Plasma, como la síntesis de amoníaco, mejorando la eficiencia energética de los procesos [4].

Tabla 2. Resultados obtenidos aplicando 3.25 kV en lecho ferroeléctrico. En negrita se señalan los resultados con mayor eficiencia energética para cada configuración

Configuración	f (kHz)	P (W)	χ (%)	η (%)
5BT	1	3.0	1.9	3.0
	2	7.7	5.8	3.6
	3	12	9.1	3.2
	4	24	14	2.8
5PZT	1	5.1	21	20
	2	15	25	7.7
	3	41	29	3.4

Sobre las posibles causas de que el PZT proporcione mejores resultados que el BaTiO₃, se propone, entre otras, la irregularidad de la geometría de los *pellets* de PZT, lo cual proporcionaría valores más intensos del campo eléctrico en el inter-espaciado entre el material aglomerado. Así mismo, pese a que el PZT presenta menor permitividad dieléctrica relativa que el BaTiO₃, es posible que su mayor Temperatura de Curie permita que una proporción mayor de lecho se mantenga en fase ferroeléctrica durante la operación de la descarga; es decir, el PZT resiste mejor los efectos de calentamiento que se dan en el plasma. Estas hipótesis deben ser contrastadas en futuros trabajos mediante estudios de modelado del campo eléctrico en el interior del reactor, cálculos de la función de distribución de energía de los electrones (FDEE), posibles efectos catalíticos del PZT, reacciones que se den en superficie, etc.

3.2. Efectos de la adición de disco ferroeléctrico

Tal y como se aprecia en la Tabla 3, al añadir el disco de LiNbO₃, los resultados con lecho de BaTiO₃ mejoran, tanto para la tasa de conversión como para la eficiencia energética. Para el PZT, en cambio, aunque la eficiencia energética se mantiene en torno al 20%, la conversión disminuye.

Tabla 3. Resultados óptimos obtenidos para cada configuración ferroeléctrica aplicando 3.25 kV, con y sin disco ferroeléctrico

Configuración	f (kHz)	P (W)	χ (%)	η (%)
5BT	2	7.7	5.8	3.6
5BT-D	2	5.9	9.4	7.9
5PZT	1	5.1	21	20
5PZT-D	1	1.9	7.6	19

En primer lugar, se observa que añadir el disco cristalino reduce la potencia consumida en el proceso para ambos lechos, probablemente debido a la caída de potencial en el disco, que causa una disminución en la intensidad de corriente total que atraviesa el circuito equivalente.

En relación a posibles causas de la mejora de resultados en la configuración 5BT-D, si bien debe ser corroborado con estudios posteriores, puede ser debido a una disminución local de la temperatura – atiéndose a la bajada en el consumo de potencia – lo cual puede conllevar que un menor número de *pellets* sufran la

transición ferroeléctrica-paraeléctrica. Así mismo, pueden producirse modificaciones en la FDEE, alterando los mecanismos presentes en la descarga y, por tanto, los procesos de disociación de la molécula de CO_2 .

Para las configuraciones con PZT, en vistas a que son las que aportan mejor eficiencia energética, se analizan las medidas de Espectroscopía Óptica de Emisión. Tal y como se aprecia en la Figura 4, al añadir el disco se produce una modificación de los mecanismos de excitación, pasando de predominar en 5PZT-D la excitación de una banda asociada al CO_2 y el CO_2^+ , situada entre 288 y 289 nm, a la excitación del Primer Sistema Positivo del CO en 5PZT, concretamente de sus bandas principales, situadas a 283 y 297 nm. Es decir, al eliminar el disco se produce una menor excitación relativa del reactivo de reacción (el CO_2 , eléctricamente neutro o ionizado) en favor de una mayor excitación de uno de los productos de reacción (el CO).

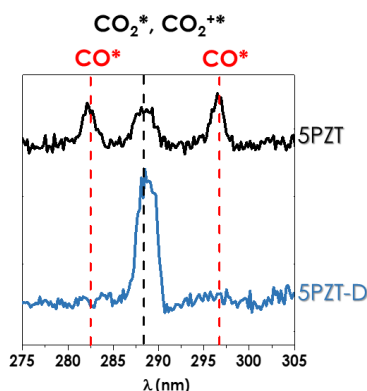


Figura 4. Espectro de emisión característico a 3.25 kV de las configuraciones 5PZT y 5PZT-D entre 275 y 305 nm. Se observa un aumento de las bandas de excitación asociadas al CO^* al eliminar el disco de LiNbO_3 .

Atendiendo a la bibliografía se aprecia que la excitación de la banda asociada al CO_2^+ requiere de electrones muy energéticos, con energías en torno a los 17 eV. Así mismo, la disociación de la molécula de CO_2 eléctricamente neutra requiere de electrones menos energéticos (entre 4 y 8 eV) que la de la molécula ionizada (entre 6 y 13 eV) [7]. Por tanto, a partir del estudio realizado se propone que en la configuración experimental optimizada – 5PZT – predomina la disociación directa del CO_2 neutro, a la que le sigue la excitación del producto de reacción. En la configuración 5PZT-D, en cambio, la adición del disco probablemente desplace la FDEE hacia la derecha, de modo que desencadena mecanismos de reacción más costosos energéticamente. Por tanto, para mantener la eficiencia energética en la configuración con disco se necesita reducir a más de la mitad la tasa de conversión, con respecto a la configuración sencilla.

Por último, aplicando el modelo del circuito equivalente a las configuraciones de la Tabla 3, vemos cómo la configuración experimental optimizada presenta mayor capacidad asociada al dieléctrico, en torno a 0.5 nF, frente a una de 0.3 nF asociada al resto de configuraciones, tal y como muestra la Figura 5.

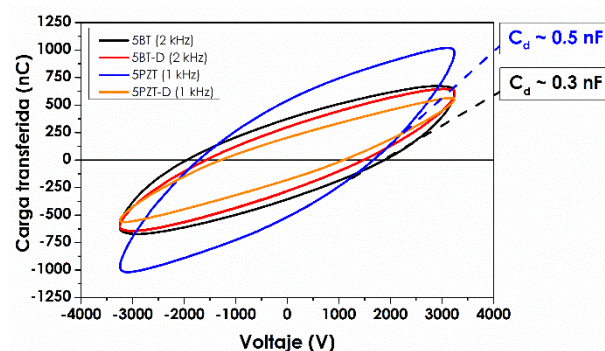


Figura 5. Figuras de Lissajous para cada configuración experimental optimizada, indicándose la capacidad asociada a cada barrera (C_d).

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se muestran las ventajas de operar plasmas de Descarga de Barrera Ferroeléctrica en lecho empaquetado, a presión atmosférica y temperatura ambiente, para procesos de eliminación de CO_2 . La configuración experimental óptima, con Titanato Zirconato de Plomo (PZT) como material de barrera, logra una tasa de conversión del gas y una eficiencia energética en torno al 20%, valores muy positivos en relación a la bibliografía. Se ha estudiado la adición a la barrera de un disco de material ferroeléctrico cristalino; esto no ha resultado conveniente para la configuración con PZT, si bien sí lo ha sido para el lecho de BaTiO_3 .

Las técnicas de diagnóstico relacionan la configuración experimental optimizada con procesos de disociación directa de la molécula de CO_2 , seguidos de la excitación del CO, conviniendo con la excitación del CO_2 y el CO_2^+ . Así mismo, la caracterización eléctrica del sistema relaciona dicha configuración con mayor capacidad de barrera que las otras configuraciones estudiadas.

REFERENCIAS

- [1] IPCC, 2018: Summary for Policymakers. In: *Global Warming of 1.5°C*. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.
- [2] Snoeckx, R. & Bogaerts, A. (2017) *Chem. Soc. Rev.*, 46, 19, 5805-5863.
- [3] Kogelschatz, U. (2003) *Plasma Chem. Plasma Process.*, 23, 1, 1-46.
- [4] Gómez-Ramírez, A., Montoro-Damas, A.M., Cotrino, J., Lambert, R.M. & y González-Elipe, A.R. (2017) *Plasma Process. Polym.*, 14, 6, 1600081.
- [5] Gómez-Ramírez, A., Montoro-Damas, A.M., Rodríguez, M.A., González-Elipe, A.R. & Cotrino, J. (2017) *Chem. Eng. J.*, 314, 311-319.
- [6] Pipa, A.V., Koskulics, J., Brandenburg, R. & Hoder, T. (2012) *Rev. Sci. Instrum.*, 83, 11, 115112.
- [7] Brehmer, F., Welzel, S., van de Sanden, M.C.M., & Engeln, R. (2014) *J. Appl. Phys.*, 116, 12, 123303.

Finalista Premio SOCIEMAT FEMS Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia de Materiales
NUEVAS TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE
RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS MEDIANTE PROYECCIÓN EN FRÍO (COLD
SPRAY)

S. Tarancón¹, E. Tejado²

¹E. T. S. de Ingenieros Industriales, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid.

²Dpto. Ciencia de Materiales, E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid.

Resumen: En este trabajo se ha realizado la caracterización de cuatro recubrimientos W/Cu fabricados mediante la técnica de proyección en frío, para su uso como intercara en el futuro reactor de fusión DEMO. Se ha caracterizado su microestructura y propiedades mecánicas mediante distintas técnicas de análisis, destacando entre ellas, la determinación del módulo de elasticidad por resonancia de los sistemas recubrimiento-sustrato o la medida de su resistencia a tracción mediante análisis DIC.

1. INTRODUCCIÓN

La producción energética actual está liderada por los combustibles fósiles, la energía nuclear de fisión y, en menor medida, las energías renovables. Sin embargo, en un futuro, el aumento de la demanda energética mundial y el abandono de las fuentes de energía más contaminantes, harán necesarias también otras fuentes de energía de base, como podría ser la energía nuclear de fusión. Para que la fusión nuclear pueda llegar a ser una fuente viable y sostenible de energía es necesario el desarrollo de nuevos materiales que puedan soportar las condiciones extremas de operación que tienen lugar en el interior de un reactor de fusión.

Entre los elementos del reactor que sufrirían la mayor carga térmica, está el divertor (véase Figura 1 a), cuyas funciones son: por un lado, extraer la energía térmica del plasma, y, por otro lado, los productos de la reacción nuclear. El divertor estará compuesto por cincuenta casetes sobre una estructura de acero ferrítico/martensítico de activación reducida EUROFER'97 [1], y las zonas en contacto con el plasma estarán constituidas por unidades elementales denominadas “monobloques” o *mock-ups*. El componente principal de cada bloque será wolframio, refrigerado mediante tuberías de una aleación de CuCrZr.

Sin embargo, la inmiscibilidad del CuCrZr y el W y sus diferentes coeficientes de expansión térmica, hacen que esta unión no sea sencilla. Entre las posibles alternativas propuestas, se encuentra la deposición de un recubrimiento de composición gradual W-Cu que pueda actuar como intercara, facilitando así la unión monobloque-tubería (Figura 1).

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1. Deposición de los recubrimientos

Existen numerosas técnicas para la deposición de recubrimientos, empleándose en la mayoría de ellas la evaporación del material para formar la capa deseada sobre el sustrato, o las reacciones químicas entre los elementos para la formación del recubrimiento [2].

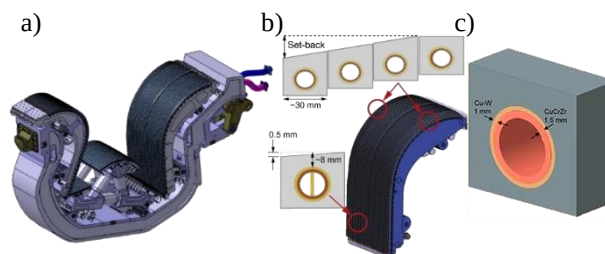


Figura 1. a) Esquema del divertor en el reactor de fusión ITER, b) Localización de los mock-ups de W que constituyen las áreas de incidencia térmica en el divertor y c) Esquema de un monobloque de W rodeando la tubería de CuCrZr.

Las grandes diferencias de densidad y de punto de fusión entre el W y el Cu, su baja humectabilidad, su mutua insolubilidad, y su nula reactividad química [3–5] hacen imposible su deposición con las técnicas tradicionales.

Por todo lo anterior, se propone la deposición mediante proyección en frío o *Cold Spray* por ser particularmente adecuado en este caso, ya que se caracteriza por la ausencia de fusión. Las partículas son proyectadas a elevada velocidad, lo que hace posible la deposición y unión por su deformación plástica durante el impacto contra el sustrato. De esta forma, la solubilidad entre los elementos es innecesaria, el único requisito es que al menos uno de ellos sea dúctil a temperatura ambiente; la

densidad conseguida es elevada dado que el material dúctil tiende a cerrar los huecos existentes; al no fundir las partículas, la reactividad superficial de las mismas es mínima, lo que disminuye la presencia de óxidos en el recubrimiento [6–8]. Además, esta técnica permite realizar deposiciones sobre cualquier tipo de geometría, algo fundamental para su aplicación en tuberías, como este caso [5, 7,9,10].

La dureza de los recubrimientos se ha medido con un microdurómetro Vickers y un nanoindentador, los

resultados obtenidos revelan valores de microdureza entre un 15 % y un 30 % inferiores a los de nanodureza (véase Tabla 1). Las grandes diferencias de densidad y de punto de fusión entre el W y el Cu, su baja humectabilidad, su mutua insolubilidad, y su nula reactividad química [3–5] hacen imposible su deposición con las técnicas tradicionales.

Tabla 1. Porosidad, dureza y módulos de elasticidad de los materiales de estudio

Material	Porosidad			Dureza			Módulo de elasticidad			
	Calculada (%)	Real (%)	Análisis de <i>ImageJ</i> (%)	nH (GPa)	μ H (GPa)		E_{th} (GPa)	nE (GPa)	E_{RF} (GPa)	E_{TRAC} (GPa)
				75 mN	0,5 mN	1N				
100 %Cu	0.41	2.06	0.10 ± 0.04	1.94 ± 0.02	1.57 ± 0.04	1.55 ± 0.02	124.00	124.9 ± 0.8	100.55	98 ± 7
75 %Cu	0	0	3.6 ± 0.3	2.2 ± 0.1	1.87 ± 0.06	1.77 ± 0.06	164.65	140 ± 6	129.55	101 ± 5
50 %Cu	1.01	3.76	2.26 ± 0.09	2.9 ± 0.2	2.1 ± 0.2	2.26 ± 0.09	213.43	169 ± 7	147.30	110 ± 20
25 %Cu	1.79	0.42	2.4 ± 0.1	2.4 ± 0.1	1.89 ± 0.05	2.0 ± 0.2	221.56	147 ± 4	159.03	119 ± 8

Los recubrimientos evaluados en este trabajo han sido fabricados mediante *Cold Spray* en las instalaciones del CEA (*Commissariat à l'énergie atomique et aux Energies Alternatives*) en Cadarache, Francia. Sobre un bloque rectangular de Al que ejerce de sustrato, se proyectaron partículas de Cu y W de pequeño tamaño (5-50 μ m), aceleradas por gas nitrógeno presurizado entre 10 y 50 bar, y calentado a temperaturas inferiores a los 1000 °C. Obteniendo con ello 4 recubrimientos de ~300 μ m, con una composición teórica en volumen de 100 %Cu, 75 %Cu-25 %W, 50 %Cu 50 %W, 25 %Cu-75 %W.

2.2. Caracterización física y mecánica

Se ha realizado un estudio de las propiedades mecánicas de los 4 recubrimientos determinando, a través de diferentes técnicas, la densidad, la porosidad, la dureza, el módulo de elasticidad, y la resistencia mecánica, junto con un estudio microestructural para conocer la homogeneidad de los mismos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el cálculo de las densidades se emplearon tanto el método de Arquímedes como el análisis de las imágenes con el software *ImageJ*. Las densidades experimentales y teóricas de los recubrimientos son prácticamente iguales, lo que supone una porosidad media del 2-3%.

A pesar de la escasa porosidad, se han identificado dos tipos de porosidad: poros completamente circulares, consecuencia de la aparición de alguna burbuja que queda atrapada en el interior del Cu durante el proceso de fabricación, y poros relacionados con la pérdida de partículas de W de la superficie de Cu, como consecuencia del arranque durante el pulido metalográfico, siendo estos

últimos debidos a una mala adhesión entre materiales durante la pulverización.

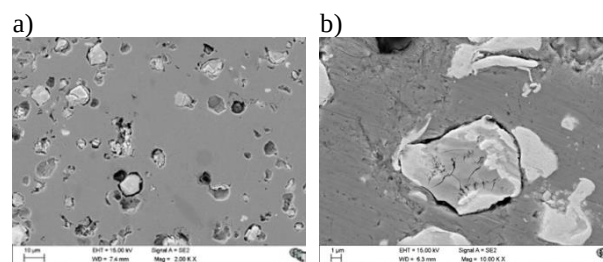


Figura 2. Micrografías SEM de la porosidad observada de barrido SEM en el material 75 %Cu, a) Porosidad circular y b) Falta de adhesión de las partículas de W.

La explicación a este efecto puede encontrarse en el tamaño de la huella dejada en la superficie. De cualquier forma, las durezas calculadas sobre la superficie son bastante homogéneas independientemente de la carga que se haya aplicado, y los recubrimientos presentan valores de durezas mayores a medida que el contenido en W aumenta, pero siempre intermedios entre el W y el Cu. Además, se han realizado indentaciones a lo largo del espesor de los recubrimientos, descartando la formación de una interfase, al no apreciarse un gradiente de durezas.

Aunque es necesaria una puntualización: las propiedades mejoran solo hasta el recubrimiento 50 %Cu, y luego se estabilizan. Este hecho se ha investigado, llegando a la conclusión de que los recubrimientos tienen un 30-50% menos de W del esperado, lo que supone que los recubrimientos 50 %Cu y 25 %Cu tienen prácticamente la

misma composición, y por lo tanto las mismas propiedades. El motivo de esta pérdida de partículas está muy probablemente en un rebote de partículas de W durante la fase de deposición.

Los módulos de elasticidad se han obtenido a través de 3 métodos diferentes: nanoindentación (nE), frecuencia de resonancia (E_{RF}) y pendiente de la curva tensión-deformación del ensayo de tracción (E_{TRAC}), como se muestran en la Tabla 1. Los resultados, independientemente del método empleado, se encuentran por debajo de los valores teóricos, pero la tendencia es la esperada: a medida que el porcentaje de W es mayor, el módulo de elasticidad aumenta.

3.2. Resistencia a tracción

Las solicitaciones mecánicas de tipo tracción, son muy importantes en esta aplicación, dado que el material dentro del reactor va a estar sometido a cargas de tracción y compresión por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica.

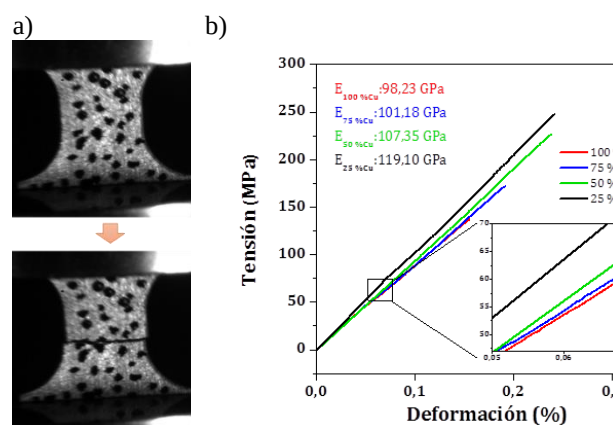


Figura 3. Ejemplo de la rotura del recubrimiento 50 %Cu, y curvas tensión-deformación resultantes del ensayo de tracción uniaxial de los recubrimientos.

Una vez caracterizados todos los materiales, los recubrimientos se aislaron de los respectivos sustratos y se mecanizan probetas con forma de hueso de perro. Los ensayos de tracción se realizan hasta rotura, y a temperatura ambiente, extrayéndose la resistencia máxima, así como el módulo de elasticidad de la curva tensión deformación. Debido a las dimensiones milimétricas de las probetas, y para obtener las deformaciones reales durante el ensayo de tracción, se recurrió al sistema de Correlación Digital de Imágenes (DIC), al ser imposible acoplar un extensómetro por su pequeño tamaño. Para asegurar una toma de datos correcta, fue necesaria la calibración del sistema con probetas de aluminio de valores tabulados.

Las curvas tensión-deformación, revelan un comportamiento elástico y lineal hasta rotura, lo que podría resultar extraño dado que el Cu es un material dúctil y el W a temperatura ambiente es frágil; pero hay que tener en cuenta que la sección media de las probetas es de 2.5 mm de ancho por 0.23 mm de espesor.

Finalmente, se realizó el estudio fractográfico de las probetas ensayadas a tracción, para analizar los

mecanismos de fallo que tienen lugar, y poder explicar de manera detallada porqué las propiedades mejoran con la adición de W. Analizando las micrografías, se puede ver

cómo las partículas de W están intactas, y aunque se podía esperar un comportamiento frágil de las mismas, no presentan fractura ni intergranular, ni transgranular, sólo falta de adhesión. El Cu por su parte, muestra una deformación plástica, que no se refleja en las curvas tensión-deformación por el reducido tamaño de las probetas. A pesar de que las partículas de W mantienen su integridad, los resultados procedentes de los ensayos de tracción, revelan una mejora de las propiedades, llevando a pensar que las partículas de W actúan como inhibidoras en el crecimiento de grietas.

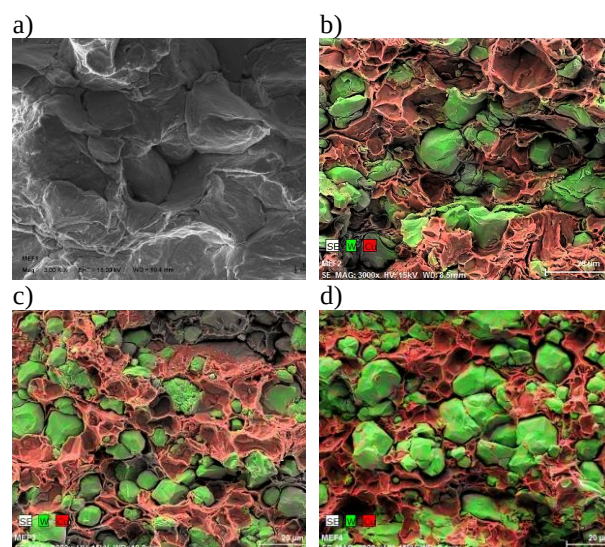


Figura 4. Fractografías SEM de los materiales junto con análisis EDX en aquellos con %W. Materiales: a) 100 %Cu. b) 75 %Cu. c) 50 %Cu. d) 25 %Cu.

4. CONCLUSIONES

Las conclusiones a las que se ha llegado son:

- La proyección en frío es sin duda la técnica más adecuada para esta aplicación, ya que permite depositar de manera eficiente materiales tan diferentes como el Cu y el W sin generar productos de oxidación, y permitiendo depositar sobre cualquier geometría.
- La composición real de los recubrimientos 50 %Cu y 75 %Cu, presenta un desfase de partículas de W de aproximadamente un 30-50 %. Esta disminución del contenido de W puede deberse al rebote durante el proceso de fabricación.
- Las propiedades mecánicas como dureza, densidad, módulo de elasticidad y resistencia a tracción se han medido a través de diferentes técnicas, demostrando que todas ellas aumentan a medida que el contenido en W es mayor.
- El comportamiento mecánico macroscópico del material, i.e. curvas de tracción, es elástico y lineal hasta rotura. Al observar la superficie de fractura, se aprecia una gran deformación del Cu por su carácter dúctil, mientras que el W permanece intacto. Este efecto es debido al escaso espesor de las probetas.

5. REFERENCIAS

- [1] I. Carvalho, Steels for nuclear reactors: Eurofer 97, (2016).
- [2] J.M. Albella, Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones, CSIC - CSIC Press, Madrid, 2003.
- [3] M. Amirjan, K. Zangeneh-Madar, N. Parvin, Evaluation of microstructure and contiguity of W/Cu composites prepared by coated tungsten powders, Elsevier Ltd, 2009.
- [4] A. Ibrahim, M. Abdallah, S.F. Mostafa, A.A. Hegazy, An experimental investigation on the W-Cu composites, 2009.
- [5] H.K. Kang, S.B. Kang, Tungsten/copper composite deposits produced by a cold spray, 2003.
- [6] S. Yin et al., Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications, 2018.
- [7] M. Villa, J. Fernández, J.M. Guilemany, La proyección fría (CGs): Una alternativa a las tecnologías convencionales de deposición; Cold gas spray (CGs): An alternative to conventional deposition technologies, 2012.
- [8] S. Yin, R. Jenkins, X. Yan, R. Lupoi, Microstructure and mechanical anisotropy of additively manufactured cold spray copper deposits, 2018.
- [9] W. Li et al., Solid-state additive manufacturing and repairing by cold spraying: A review, 2018.
- [10] H. Assadi, H. Kreye, F. Gärtner, T. Klassen, Cold spraying – A materials perspective, Elsevier Ltd, 2016.

Finalista Premio SOCIEMAT FEMS Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia de Materiales
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THREE-DIMENSIONAL ITO
NANOELECTRODES

J. Castillo-Seoane^{1,2}, Jorge Gil-Rostrá¹, A. Borrás¹, L. M. Martínez Tejada^{1,2}

¹Institute of Materials Science of Seville (cicCartuja; CSIC – University of Seville), Calle Américo Vespucio, 49, 41092 Sevilla.

²University of Seville, Calle San Fernando, 4, 41004 Sevilla.
Nanotechnology on Surfaces and Plasma research group.

Abstract: The aim of this Master Thesis is to show the feasible application of an innovative one-dimensional (1D) soft-template method to the fabrication of supported wide band gap oxides nanotubes (NTs) and nanotrees (NTrees), in our case of Indium Tin Oxide (ITO). Polycrystalline nanotubes were synthesized combining the growth of 1D templates based on single-crystalline organic nanowires (ONWs) of phthalocyanines (H2Pc) by vapor transport in mild vacuum ("O" PVD) and the conformal deposition of ITO by magnetron sputtering (MS). Experimental conditions for the formation of the ITO nanostructures such as deposition time, deposition pressure and post-annealing treatment were set to control the thickness, alignment and optoelectronic properties of the supported nanotubes. The equivalent deposition in the form of thin film (TF) was also included in the characterization matrix as reference system.

Palabras clave: nanomaterial, nanotubes, nanotrees, ITO, soft-template method, magnetron sputtering.

1.- INTRODUCTION.

The use of nanomaterials and industrially scalable and sustainable new synthesis techniques allow the developing of a more efficient technology that can be applied in energy or environmental applications. Nanomaterials present a large variety of applications fields, but it is their implantation in optoelectronic, sensors or energy what has encouraged this work. There are different devices such as light emitting devices (LEDs), solar cells, etc, where we can insert them. These devices have some components which are made by transparent conducting oxides (TCOs). TCOs have taken attention in the last years because their interesting properties such as high transparency with a conductivity comparable with metals [1]. Examples of these oxides are ITO (Indium Tin Oxides), FTO (Fluorine doped Tin Oxide), AZO (Aluminium doped Zin Oxide), etc [2,3].

ITO composition has been selected as reference material in this work because of its extended use in different industries as transparent electrode due to both its high optical transmittance (80% at 500 nm) yet high electrical conductivity (sheet resistance 5 - 10 $\Omega/\square$) [4]. It is possible to find in the bibliography different methods of synthesis for ITO thin films such as magnetron sputtering (more extended) [5,6], thermal [7] or e-beam [8] assisted depositions, sol-gel [9], etc, but the interest of this Master Thesis is the synthesis of 1D nanostructures. Previous authors have reported ITO 1D morphologies synthesis as vapor-solid (VS), vapor-liquid-solid (VLS) [10] or template [11,12] methods that imply high temperatures.

The use of 1D nanostructures regarding thin films is encouraged by the possibility of miniaturization, their

higher exposed area, their novel properties due to the reduction of scale and the option of synthesize multifunctional devices (heterostructures) [13].

2.- METHODOLOGY.

The methodology that is used in this Master Thesis works in two different ways:

- Synthesis of thin films.
- Synthesis of nanostructured materials (nanotubes and nanotrees).

In this part, we describe the three experimental conditions to synthesize the different nanomaterials in the study.

Firstly, it was deposited ITO thin films (ITO_TF) on different substrates in two conditions. These thin films were used as a benchmark to compare with the 1D and 3D nanomaterials. The deposition method was magnetron sputtering (RF Ar plasma) at two deposition conditions addressed from now as low pressure (5·10⁻³ mbar), LP, and high pressure (2·10⁻² mbar), HP.

Secondly, ITO nanotubes (ITO_NT) were formed on the surface of the different substrates. The fabrication method consists on a sequential soft template method of four steps (see Figure 1): i) formation of nucleation centers, ii) growth of supported organic nanowires (ONWs) [14,15], iii) formation of ITO shell and iv) evacuation of the organic core from the 1D hybrid core@shell nanostructures to leave an empty ITO nanotube. We also applied a post-annealing in Ar atmosphere.

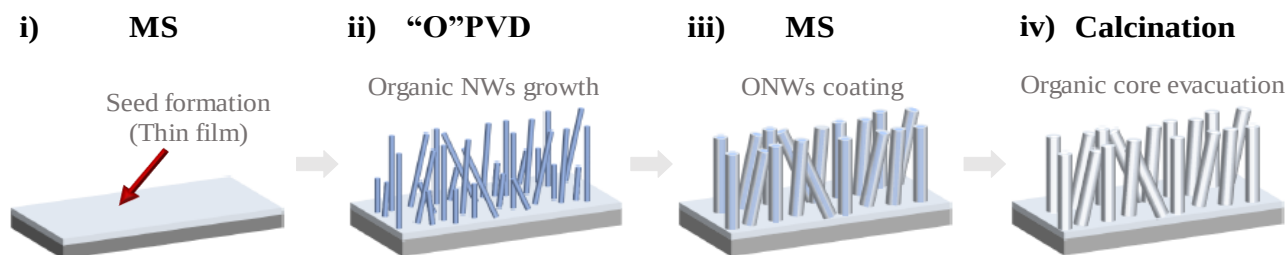


Figure 1. Soft-template method applied to the formation of 1D nanostructures: i) formation of nucleation centers, ii) growth of supported organic nanowires, iii) formation of ITO shell and iv) evacuation of the 1D hybrid core@shell nanostructures.

As final proof of concept, we extended the soft template methodology towards the formation of ITO nanotrees (ITO_NTrees) (see Figure 2). The deposition method and the conditions were the same than the ITO_NT samples but i-iii) steps were applied three times to each substrate. Using this approach, a nanostructured material with a three-dimensional morphology (a main central nanotube with secondary branching nanotubes) is formed as it is presented in the results section.

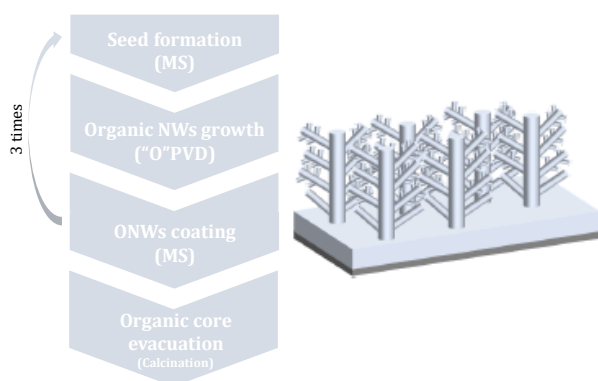


Figure 2. Soft-template method applied to the formation of hierarchical nanostructures: nanotrees/forest.

A detailed characterization including SEM, TEM, XRD, EDXS, XPS, UV-Vis-NIR spectroscopy and advanced electrical measurements were carried out to display the relationship between composition, microstructure, morphology and optoelectronic properties.

3.- RESULTS AND DISCUSSION.

Using SEM in Secondary Electrons mode (SE) we analysed the morphology of the samples synthesized.

Figure 3 shows characteristic micrographs of ITO thin films grown at the two different Ar pressures. At first glance, they present the same morphology with triangular and elongated features coexisting on the surface but forming patches or domains. A closed inspection of the planar view images at lower magnification reveals that the size of these domains is larger for the HP conditions. Also, we determined that the deposition rate of HP samples is higher than LP ones.

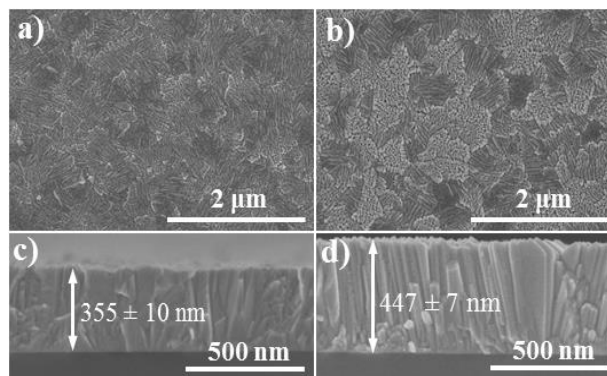


Figure 3. SEM characteristic micrographs in planar view and cross section of: a), c) ITO LP TF and b), d) ITO HP TF.

Figure 4 shows a normal view of the H2PC ONWs, ITO LP and HP NTs. One of our goals was to reproduce the formation of single-crystalline ONWs on the surface of ITO TF (see Figure 4a). On the other hand, we were able to form polycrystalline NTs coating the organic template using a one reactor configuration (see Figures 4b and 4c).

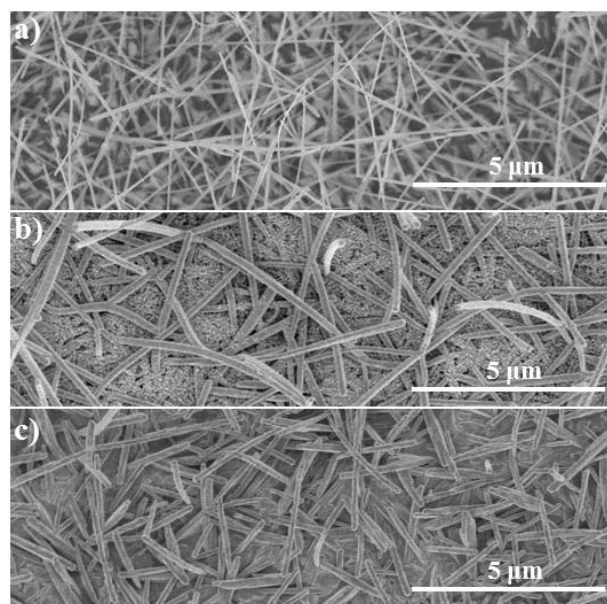


Figure 4. SEM characteristic micrographs in planar view of: a) H2Pc ONWs grown in ITO LP thin film, b) ITO LP nanotubes and c) ITO_HP nanotubes.

Table 1 summarizes the statistical SEM analysis for the length and diameter of the 1D nanostructures and their estimated density. Focusing in the density of nanostructures, there is a high decreasing in this magnitude after the ITO shell deposition. It could be associated to a possible sublimation of ONWs during the process due to the low thickness of the protecting coating or because of shadowing effects. Paying attention in the length of the nanostructures, it happens the same with this magnitude. The explanation could be in an equal direction, the sublimation of the organic template causes material losses that elucidate a length decreasing.

Table 1. Statistical SEM analysis results of ONWs and ITO nanotubes.

Sample/Measure	Diameter, D (μm)	Length, L (μm)	Density ($\text{n}/\mu\text{m}^2$)
H ₂ Pc_ONWs	0.10 ± 0.03	4.0 ± 1.6	6.5 ± 0.7
ITO_NT _s _LP	0.19 ± 0.04	2.2 ± 1.2	2.7 ± 1.0
ITO_NT _s _HP	0.22 ± 0.05	2.8 ± 0.9	3.3 ± 0.6

If we observe Figure 5, it is easy to appreciate a different crystalline growth in the two conditions NTs. On one hand, ITO LP NTs show a homogenous morphology along all of their structure with non-defined domains. On the other hand, ITO HP NTs exhibit well-defined morphological domains in good agreement with the previous results about the microstructure of the thin films.

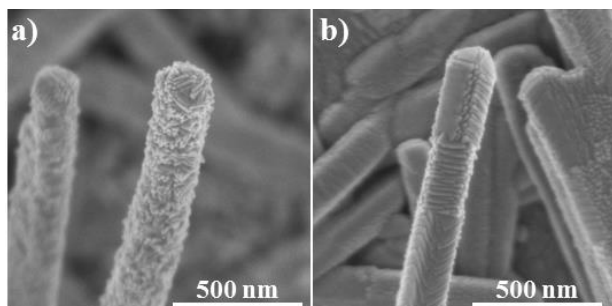


Figure 5. SEM micrographs of the ITO nanotubes samples at high magnification in the two conditions: a) LP and b) HP.

Another purpose of this Master Thesis was the synthesis of 3D hierarchical nanostructures (nanotrees/forest). We applied the soft-template method in the two same conditions than for the ITO NTs formation but repeating the process (See Section 2). Figure 6 gathers the SEM study of these nanostructures. It is possible to mention that LP nanotrees lead to higher sizes in a less homogeneous distribution (Figure 6 a)), whereas HP samples are well distributed along all the substrate (panel b) and present smaller sizes (panel d).

For the following characterizations, we have selected high-pressure nanotrees due to their greater order, verticality, and homogeneous distribution.

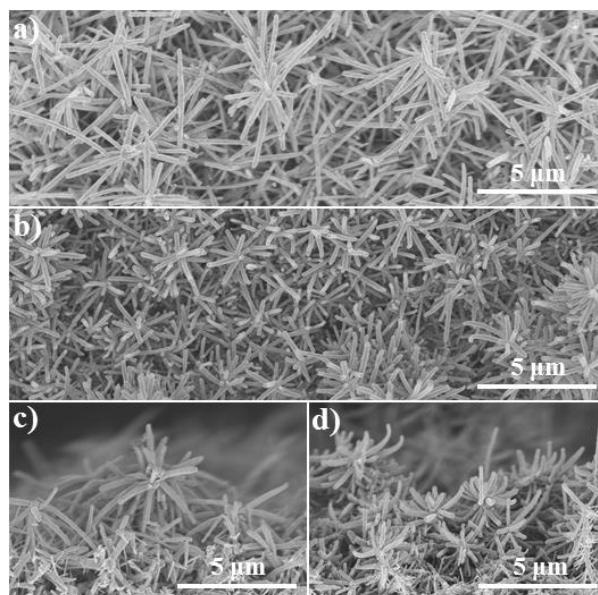


Figure 6. SEM characteristic micrographs in planar view and cross section of: a), c) ITO LP nanotrees and b), d) ITO HP nanotrees.

Hence, we show a part of the TEM study of the nanotubes samples to compare in detail their morphology and crystalline structure. It was possible to observe a lighter area along the axis of the nanotubes corresponding to the conduct or cavity left after the organic template sublimation. Figure 7 shows HRTEM micrographs.

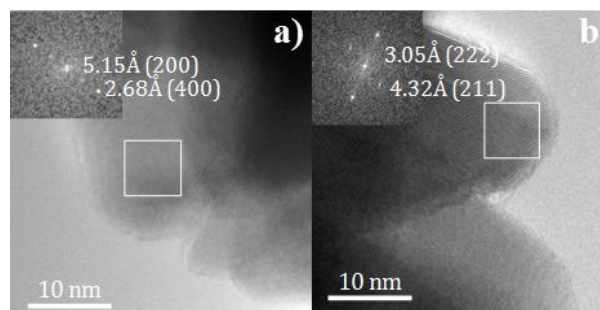


Figure 7. HRTEM micrograph comparative with a digital diffractogram indexed of: a) ITO LP NTs and b) ITO HP NTs.

HRTEM micrographs reveals different crystalline planes that are in concordance with ITO structure. To index them we measure the interplanar length from the digital diffractograms generated.

The XRD study confirms previous results shown. We can observe in Figure 8 a comparison of XRD spectra of the 5 morphologies synthesized where it is possible to appreciate a certain texturization in thin film samples in planes (2 1 1) and (4 0 0) for LP and HP samples respectively.

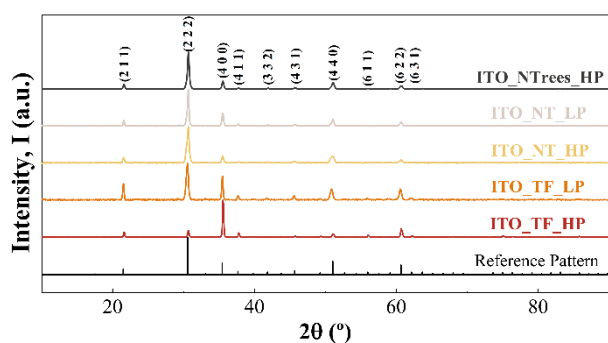


Figure 8. XRD indexed diffractograms comparative among ITO thin film (LP and HP), nanotubes (LP and HP) and nanotrees (HP). Reference pattern taken of PANalytical X'Pert HighScore database: Indium Oxide [Reference code: 00-006-0416].

Regarding the optical characterization, we obtained the typical behaviour in the visible range of a transparent material deposited in thin film configuration for our ITO TF samples with a high absorbance in the NIR region that is associated to their conduction mechanism. Furthermore, we analysed optical response and the effect of the Ar-annealing of the NT and NTrees samples (see Figure 9). In this way, we used an UV-vis-NIR spectrophotometre equipped with an integrator sphere to obtain diffuse components of the light spectrum.

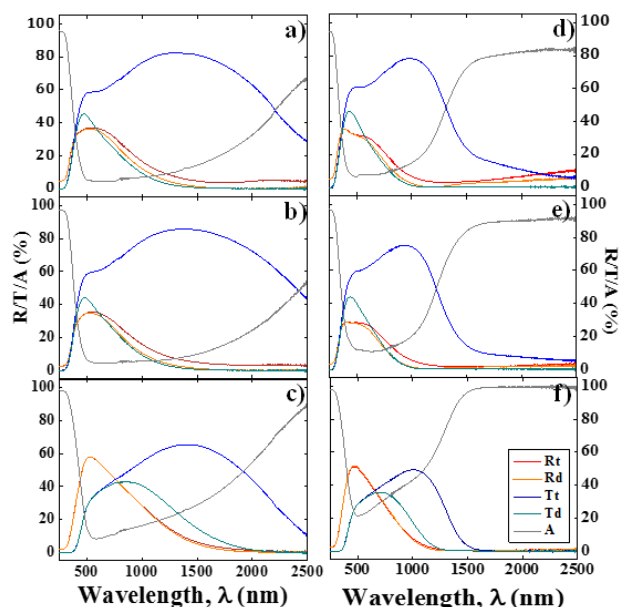


Figure 9. UV-vis-NIR spectra of ITO pre-Ar-annealed (left-side) and post-Ar-annealed (right-side) samples: LP nanotubes (a, d), HP nanotubes (b, e) and HP nanotrees (c, f). It is shown the absorbance (A), the total and diffuse transmittance (T_T , T_D) and reflectance (R_T , R_D).

An in deep discussion of these spectra would require also modelling the optical response of the NTs and NTrees. However, some striking aspects can be addressed. Firstly, it is important to highlight that these nanostructured layers present spectra dominated by scattering effects in the visible range which reduce its transparency, a

different behaviour regarding TF ones. Secondly, we can observe a marked effect of the Ar-annealing in the absorbance (grey line). Our hypothesis is that the organic core remove in air could oxidise completely the ITO, losing the O vacancies responsible of the conduction mechanism [3] and the Ar-annealing could reduce the ITO again. All mentioned can be observe in the absorption in the NIR range of the spectra.

Figure 10, 11 and Table 2 summarize the results regarding the electrical characterization of the samples. The idea was to elucidate both electrical resistances, the corresponding to the layer of NTs and NTrees supported on the ITO decorated substrates (Figure 10 a)) and the corresponding to individual nanotubes (Figure 10 b)).

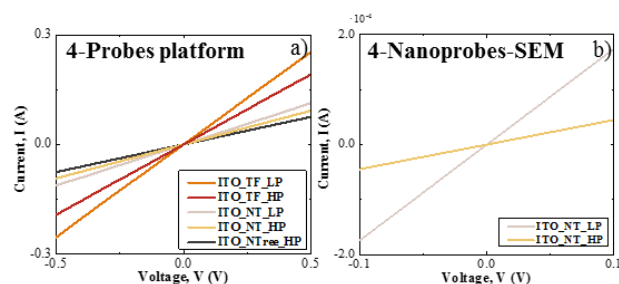


Figure 10. a) I-V curve comparative among ITO thin film (LP and HP), nanotubes (LP and HP) and nanotrees (HP) macroscopic measurements and b) I-V curve comparative between ITO nanotubes (LP and HP) nanoscopic measurements.

Figure 10 a) show the I-V curves obtained for the five type of samples, including the LP and HP thin films. All these curves present a linear dependence between the current (I) and the voltage (V) in the studied range (-0.5 and 0.5 V) with different slopes corresponding to the variations in resistance (R) of the samples.

The accurate elucidation of the NTs electrical conductivity requires of the characterization in a single-wire approach, i.e. contacting the NTs as individual items. Such advanced characterization has been for the first time carried out systematically by the Nanotechnology on Surfaces group in the context of this Master Thesis. I-V curves in Figure 10 b) are representative from both type of NTs and the values in Table 2 were calculated after analysis of three different NTs from each condition and five I-V curves. In good agreement with the previous results, the ITO_NT's resistivity for the HP conditions is higher than for the LP, both of them in a very low range, and in the case of LP conditions, comparable to the reported for single crystalline ITO NWs fabricated by VLS ($2.4 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$) [10].

Table 2. 4-point probe conductivity measures results (nanoscale).

Sample/Measure	Resistivity, ρ ($\Omega \cdot m$)
ITO_NT's_LP	$(3.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-6}$
ITO_NT's_HP	$(1.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$

Figure 11 shows SEM images taken during the electrical characterization in nanoscale. In these, we can observe one nanotube with four Pt electrical contacts and the 4 nanoprobe on them.

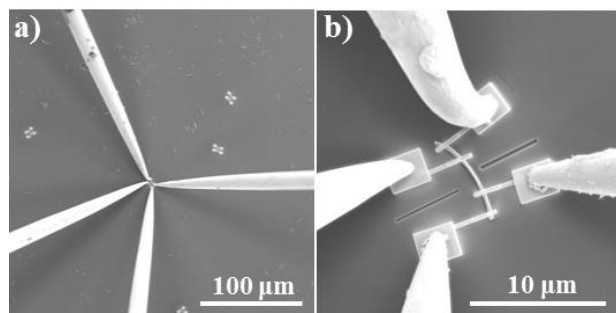


Figure 11. Representative SEM images showing the electrical characterization of an ITO nanotube by four-nanoprobes assisted by a micromanipulator platform installed in a SEM chamber.

4.- CONCLUSIONS.

We have elucidated the potentiality of the “one-reactor” configuration in the synthesis by a soft-template technique, proving that an “organic” PVD and a magnetron sputtering deposition can be combined to fabricate transparent metal oxides nanotubes, core@shell, and hierarchical nanostructures.

We have synthesized ITO thin films in two pressure conditions (LP and HP) with transparency in the visible range above the 80% and low resistivity ($\rho < 5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$), these values are strongly competitive with previous references applying RF and DC sputtering [5,6].

We have synthesized crystalline ITO nanotubes with crystal sizes lower than 100 nm, homogeneously distributed along the nanotube cavity. The ITO NTs present three-dimensional shells formed by polycrystalline ITO. The morphology of the LP_NT is more homogeneous along the NT length and consist of triangular shape grains. HP_NT show a microstructure characterized by the formation of domains of crystals, sharing shape and orientation.

XPS, XRD and UV-VIS-NIR results are in good agreement with the formation of highly conductive nanostructures with high absorbance in the NIR. Optical bandgaps for the HP_TF and 1D/3D nanostructures are smaller than for the LP TF and bulk. Conductivity of the 1D and 3D nanostructures is smaller than the thin films counterparts ($\rho_{LP_TF} < \rho_{HP_TF} < \rho_{LP_NT} < \rho_{HP_NT}$). It is remarkable that our polycrystalline ITO NTs have comparable conductivities to monocrystalline ITO NWs measuring by equivalent methods. All the estimated values for sheet resistance and resistivities indicate that these nanoelectrodes comply with the requirements for their implementation in solar cells and photoelectrochemical processes.

We have demonstrated that the method is extensible to the formation of ITO Ntrees. HP conditions provide highly ordered and homogeneous 3D architectures.

5.- REFERENCES.

- [1] Yu, X, Marks, T., & Facchetti, A., “Metal oxides for optoelectronic applications”, Ed. Nature Materials, 2016.
- [2] Morales-Masis, M., De Wolf, S., Woods-Robinson, R., Ager, J., & Ballif, C., “Transparent Electrodes for Efficient Optoelectronics”, Ed. Advanced Electronic Materials, 2017.
- [3] Ma, Z., Li, Z., Liu, K., Ye, C., & Sorger, V., “Indium-Tin-Oxide for High-performance Electro-optic Modulation”, Ed. Nanophotonics, 2015.
- [4] Liu, H., Avrutin, V., Izyumskaya, N., Özgür, Ü., & Morkoç, H., “Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices”, Ed. Superlattices And Microstructures, 2010.
- [5] Cui, H., Teixeira, V., Meng, L., Martins, R., & Fortunato, E., “Influence of oxygen/argon pressure ratio on the morphology, optical and electrical properties of ITO thin films deposited at room temperature”, Ed. Vacuum, 2008.
- [6] Yang, C., Lee, S., Chen, S., & Lin, T., “The effect of annealing treatment on microstructure and properties of indium tin oxides films”, Ed. Materials Science and Engineering: B, 2006.
- [7] Granqvist, C., & Hultåker, A., “Transparent and conducting ITO films: new developments and applications”, Ed. Thin Solid Films, 2002.
- [8] Parra-Barranco, J., García-García, F., Rico, V., Borrás, A., López-Santos, C., & Frutos, F. et al., “Anisotropic In-Plane Conductivity and Dichroic Gold Plasmon Resonance in Plasma-Assisted ITO Thin Films e-Beam-Evaporated at Oblique Angles”, Ed. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015.
- [9] Su, C., Sheu, T., Chang, Y., Wan, M., Feng, M., & Hung, W., “Preparation of ITO Thin Films by Sol-Gel Process and Their Characterizations”, Ed. Synthetic Metals, 2005.
- [10] Gao, J., Chen, R., Li, D., Jiang, L., Ye, J., & Ma, X. et al., “UV light emitting transparent conducting tin-doped indium oxide (ITO) nanowires”, Ed. Nanotechnology, 2011.
- [11] Sumboja, A., Wang, X., Yan, J., & Lee, P., “Nanoarchitected current collector for high rate capability of polyaniline-based supercapacitor electrode”, Ed. Electrochimica Acta, 2012.
- [12] Li, Q., Wang, S., Zhang, M., Feng, L., Su, X., & Ding, W. et al., “ITO nanowire networks coating on μ -hole arrayed substrate as super-broadband antireflection layer”, Ed. Solar Energy, 2018.
- [13] Filipin A. N., “Development of Supported 1D Nanomaterials by Vacuum and Plasma Technologies: From Sensors to Nanogenerators”. (PhD thesis). University of Seville – CSIC, 2015.
- [14] Borrás, A., Aguirre, M., Groening, O., Lopez-Cartes, C., & Groening, P., “Synthesis of Supported Single-Crystalline Organic Nanowires by Physical Vapor Deposition”, Ed. Chemistry Of Materials, 2008.
- [15] Borrás, A., Gröning, O., Aguirre, M., Gramm, F., & Gröning, P., “One-Step Dry Method for the Synthesis of Supported Single-Crystalline Organic Nanowires Formed by π -Conjugated Molecules,” Ed. Langmuir, 2010.

NORMAS DE PRESENTACION DE LA REVISTA “MATERIAL-ES”

A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²

¹Centro y dirección 1, antper@unizere.es

²Centro y dirección 2

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

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

4.- AUTORES.

El nombre de los autores constará centrado debajo del título, dejando una línea en blanco. Tipo de letra: Times New Roman 11 **negrita cursiva** y en minúsculas. Deberá subrayarse el nombre del autor que 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 mecanografiarán en mayúsculas y en negrita y serán numerados correlativamente. Los subencabezados, en su caso, deberán ir en minúsculas y subrayados.

7.- ECUACIONES Y FÓRMULAS.

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

8.- FIGURAS Y TABLAS.

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

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

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

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

Tabla 1. Composición química de los aceros.

9.- REFERENCIAS

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

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

SCIENTIFIC JOURNAL "MATERIAL-ES" GUIDELINES FOR PRESENTATION

A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²

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:

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