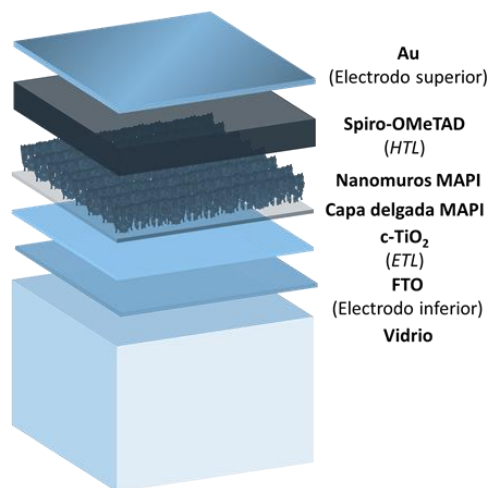
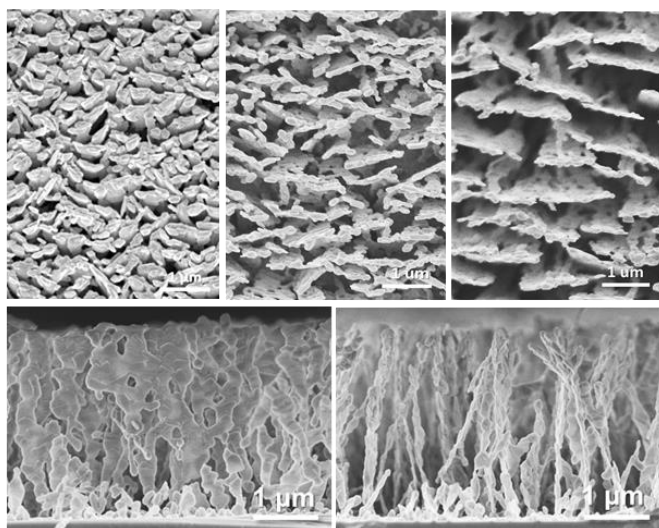
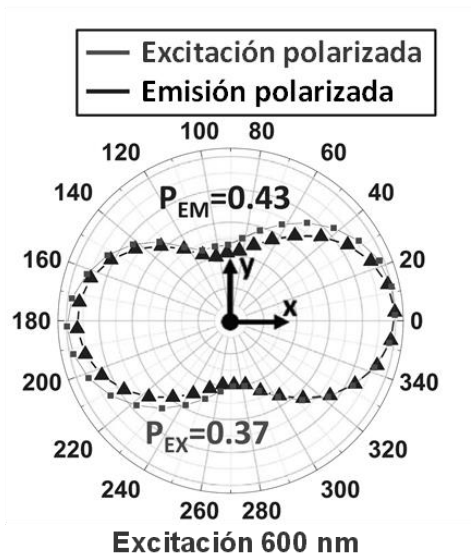
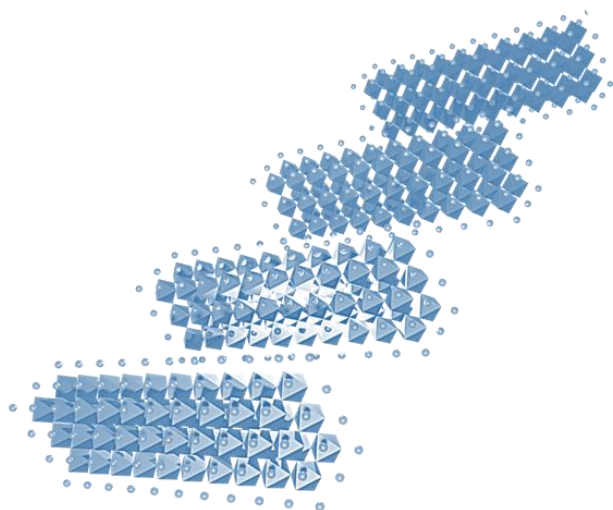


Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES



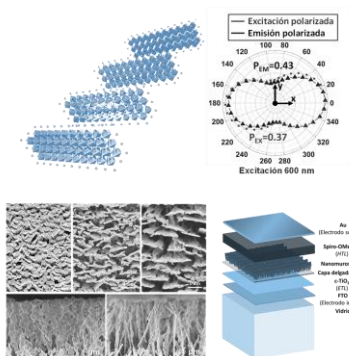


Imagen de Portada:

Esquema de un dispositivo n-i-p mostrando el apilamiento de capas, Representación polar del máximo de fotoluminiscencia normalizado en función de la dirección de polarización y microestructura de nanomuros depositados con distintos ángulos.

Fabricación de nanoestructuras de perovskita híbrida altamente anisotrópicas mediante evaporación en vacío en ángulo rasante

J. Castillo-Seoane; L. Contreras-Berna; J.M. Obrero, X. García-Casas; F.J. Aparicio; M.C. López-Santos; T.C. Rojas; J.A. Anta; A. Borrás; A. Barranco; J.R. Sánchez-Valencia

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

Secretaría:

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

Tesorera:

Anna M^a Muesmann Torres

Vocales:

M^a 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 R^o Nacional de Asociaciones del

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

ÍNDICE

ARTÍCULOS

ARTÍCULO INVITADO

Premio SOCIEMAT al mejor trabajo presentado por un joven investigador CNMAT2022

Fabricación de nanoestructuras de perovskita híbrida altamente anisotrópicas mediante evaporación en vacío en ángulo rasante

J. Castillo-Seoane; L. Contreras-Berna; J.M. Obrero,¹ X. García-Casas; F.J. Aparicio; M.C. López-Santos; T.C. Rojas; J.A. Anta; A. Borrás; A. Barranco; J.R. Sánchez-Valencia 37

Diseño y caracterización de un material híbrido con estructura jerarquizada para protección de impactos

C. Alía; J.C. Suárez; P. Pinilla; A. Rodríguez; A. Sevilla 42

Comportamiento de diferentes calidades de aceros inoxidable en distintos entornos de un sistema de gestión de aguas

L. Castrillejo; F. Ortega; J. Samper; T. Guraya 46

La selección de materiales en el proceso de diseño en Cuba

N. Barrueta; A. Toledo; D. Fadrago; C. Lemay 51

I+D+i EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

Thin films publication trends

R. Bou-Sàrries; E. Barrera 55

EDITORIAL

Una vez más os presentamos el nuevo número de la revista Material-ES, que en esta ocasión presenta una selección de trabajos presentados en el Congreso Nacional de Materiales, CNMAT22, junto con el trabajo merecedor del Premio SOCIEMAT al mejor trabajo presentado por un joven investigador CNMAT2022, premio que recayó en Javier Castillo Seoane, del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, ICMSE – CSIC, por el trabajo titulado “Fabricación de nanoestructuras de perovskita híbrida altamente anisotrópicas mediante evaporación en vacío en ángulo rasante”. Javier ya representó a SOCIEMAT en el FEMS Master Thesis Award 2020, por lo que reiteramos nuestra más cordial enhorabuena y le animamos a seguir con su apasionante línea de investigación.

Tras la pausa estival, retomamos nuestras actividades en SOCIEMAT, con la próxima celebración del Día Mundial de los Materiales (DMM), el día 2 de noviembre, con motivo del cual se desarrollarán actos en diversas ciudades, como Madrid, Ciudad Real, etc. Una vez más, SOCIEMAT cuenta con la inestimable colaboración de la ETSI Caminos Canales y Puertos de la UPM para organizar una jornada que cuenta con numerosos atractivos. En dicha jornada, el ganador del Premio Nacional SOCIEMAT a la Difusión y Educación Científica en Materiales (pendiente de resolución) dará una conferencia magistral. Posteriormente, tendrán lugar las presentaciones de los finalistas del Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia de Materiales, así como la presentación del Premio SOCIEMAT Fundación Caja de Ingenieros Mejor Trabajo de Fin de Grado en Ingeniería en el área de Materiales. La jornada se completará con otras interesantes presentaciones.

Desde FEMS, y siguiendo el ejemplo de Portugal y España, se están iniciando propuestas de conmemoración del DMM con seminarios y jornadas de estudiantes de doctorado. Uno de los objetivos de la presente Junta Directiva es fomentar la participación y organización de eventos de esta índole en diferentes lugares de la geografía nacional, por lo que os animamos ya a descentralizar la siguiente jornada del DMM. ¡Esperamos vuestras propuestas!

ARTÍCULO INVITADO

Premio SOCIEMAT al mejor trabajo presentado por un joven investigador CNMAT2022

FABRICACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE PEROVSKITA HÍBRIDA ALTAMENTE ANISOTRÓPICAS MEDIANTE EVAPORACIÓN EN VACÍO EN ÁNGULO RASANTE

J. Castillo-Seoane,¹ L. Contreras-Bernal,¹ J.M. Obrero,¹ X. García-Casas,¹ F.J. Aparicio,^{1,2} M.C. López-Santos,^{1,2} T.C. Rojas,¹ J.A. Anta,³ A. Borrás,¹ A. Barranco,¹ J.R. Sánchez-Valencia¹

¹*Nanotechnology on Surfaces and Plasma Lab*, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Universidad de Sevilla). C/ Américo Vespucio, 49, 41092 Sevilla
javier.castillo@icmse.csic.es

²Departamento de Física Aplicada I, Escuela Politécnica Superior (Universidad de Sevilla). C/ Virgen de África, 7, 41011 – Sevilla

³Departamento de Sistemas Físicos, Químicos Y Naturales (Universidad Pablo de Olavide). Ctra. Utrera, km 1 - 41013 Sevilla

Resumen: En este artículo se describe la fabricación de una nueva clase de nanoestructuras de perovskita de haluro organometálico ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) altamente anisotrópicas con forma de "nanomuros", alineadas en una sola dirección. Estas estructuras se obtuvieron siguiendo un proceso de fabricación multietapa utilizando tecnología de vacío, que presenta una gran importancia tecnológica debido a su escalabilidad industrial, a que utiliza procesos respetuosos con el medio ambiente y que a su vez permiten el desarrollo de materiales nanoestructurados con una gran reproducibilidad. La metodología consiste en la evaporación térmica en vacío de yoduro de plomo (PbI_2) en ángulo oblicuo o rasante (desde 55 a 85°), seguido de la exposición a vapores de yoduro de metilamonio (MAI) en incidencia normal, dando lugar a la transformación completa a la fase perovskita. Estas nanoestructuras presentan propiedades optoelectrónicas altamente anisotrópicas como emisión de luz polarizada. Esta anisotropía también se aprovechó para el desarrollo de fotodetectores de luz polarizada autoalimentados.

Palabras claves: perovskita, evaporación en vacío, anisotropía, polarización, fotodetector

1. INTRODUCCIÓN.

Los polarizadores son componentes presentes en numerosos dispositivos optoelectrónicos actuales como pantallas de ordenador, televisiones o *smartphones*, entre otros. Sin embargo, el control de la polarización de la luz es un reto tecnológico sin resolver, ya que el principal inconveniente de las tecnologías de visualización existentes son las grandes pérdidas ópticas producidas por estos polarizadores, que reducen la intensidad de la fuente luminosa hasta en un 50% [1,2]. En este contexto, las perovskitas de haluro organometálico (OMHP, *organometallic halide perovskites*) pueden desempeñar un papel decisivo debido a que presentan propiedades optoelectrónicas fácilmente ajustables, como *bandgap* o fotoluminiscencia, y a su excelente emisión de luz. Por ello, se han convertido actualmente en uno de los materiales más investigados para aplicaciones en fotovoltaica y dispositivos de emisión de luz [1-3]. Entre las diferentes nanoestructuras de OMHP, las 1D como nanohilos y nanofibras han surgido recientemente como componentes clave para el control de la polarización de la luz en aplicaciones de iluminación o detección [1,2]. En este trabajo, se presenta la fabricación de nanomuros de perovskita de yoduro de plomo y metilamonio, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPI), altamente

alineados utilizando la deposición en ángulo rasante (GLAD, *Glancing Angle Deposition*). Esta metodología de fabricación es compatible con una alta variedad de sustratos, escalable industrialmente y evita el uso de disolventes. El alto grado de alineamiento de los nanomuros proporciona a las muestras propiedades ópticas anisotrópicas como la fotoluminiscencia. Además, su implementación en una estructura n-i-p, proporciona una respuesta eléctrica sensible a la polarización de la luz incidente [4]. Este enfoque basado en tecnología de vacío representa un hito tanto en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos de última generación basados en perovskita con emisión y absorción sensibles a la polarización, como en dispositivos de iluminación o fotodetectores autoalimentados.

2. METODOLOGÍA.

Crecimiento de nanomuros de perovskita híbrida: Como se ilustra en la Figura 1a, se ha desarrollado una metodología multietapa para la fabricación de este tipo de materiales [4]. En primer lugar, se realiza un depósito en alto vacío ($p < 5 \cdot 10^{-6}$ mbar) mediante evaporación térmica en ángulo rasante (GLAD) de yoduro de plomo, PbI_2 , como primer precursor de la perovskita. Para ello, se modifica el ángulo de

incidencia del flujo de material respecto del sustrato en el que se deposita (ver Figura 1a). El efecto dominante que controla el crecimiento de material sobre el sustrato en esta etapa es el denominado como efecto sombra representado en la Figura 1b, consiguiendo una microestructura nanocolumnar. Las variaciones en el ángulo de incidencia (que puede modificarse *in situ*), el tipo de material, la temperatura del sustrato o la velocidad de depósito, son los principales parámetros que afectan a la microestructura, porosidad, inclinación de las columnas, etc., permitiendo un control preciso de éstas [5]. Es en esta etapa del depósito cuando se adquiere la morfología de nanoestructuras cuasi-2D verticales denominadas como nanomuros. La segunda etapa del proceso consiste en la evaporación térmica en incidencia normal de MAI, con la que se pretende maximizar la exposición de las nanoestructuras de PbI_2 para conseguir la transformación completa a la fase de perovskita, MAPI. Cabe resaltar que una de las ventajas de este proceso en fase vapor es que es altamente compatible con el uso de sustratos funcionales y no requiere el uso de disolventes, lo que permite el crecimiento directo de las nanoestructuras sobre arquitecturas optoelectrónicas.

a Método vacío multietapa



b Depósito en ángulo rasante

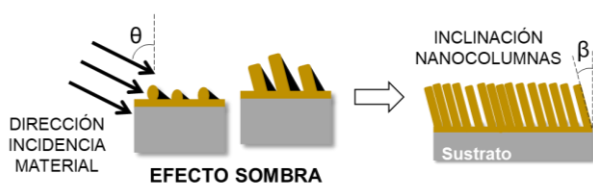


Figura 1. a) Esquema del método de fabricación de vacío multietapa; Etapa 1: Depósito por evaporación térmica de PbI_2 en ángulos oblicuos o rasantes (θ); Etapa 2: Evaporación térmica de MAI en incidencia normal. b) Esquema del “efecto sombra” inducido por la deposición en ángulo rasante.

Implementación en dispositivos: Posteriormente, como prueba de concepto se implementaron los nanomuros de MAPI en una arquitectura de celda solar n-i-p estándar [6]. El dispositivo se fabricó sobre sustratos comerciales de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) sobre vidrio como electrodo inferior. Sobre este sustrato se depositó una capa fina de óxido de titanio compacto, c- TiO_2 , mediante spray pirólisis como contacto selectivo de electrones. Posteriormente se fabricó una capa delgada

de MAPI por *spin coating* para aislar los contactos selectivos y sobre esta capa se depositaron los nanomuros. Seguidamente se embebieron las nanoestructuras en el contacto selectivo de huecos, Spiro-OMeTAD depositado mediante *spin coating* y finalmente se completó la arquitectura con el contacto de oro fabricado por evaporación térmica en alto vacío.

La caracterización de estas nanoestructuras se ha llevado a cabo mediante el uso de diferentes equipos del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se adquirieron en un microscopio Hitachi S5800, usando electrones acelerados a 2 kV. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y el patrón de difracción de electrones en área seleccionada (SAED) se obtuvieron utilizando un microscopio TEM de barrido, TALOS F200S de la empresa FEI, trabajando a 200 kV con una resolución de 0,25 nm. Para la caracterización estructural, se adquirieron difractogramas de rayos X en un instrumento Panalytical X'PERT PRO en la configuración Bragg-Brentano utilizando la línea $K\alpha$ del Cu (1.5418 Å) como fuente de excitación. Los espectros de fotoluminiscencia (PL) se adquirieron en un espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 utilizando la configuración “front-face”. El equipo está dotado de dos polarizadores automáticos posicionados tras los monocromadores de excitación y emisión. Utilizando uno sólo de estos dos polarizadores en la excitación o en la emisión, se caracterizó la PL en modo “excitación polarizada” o “emisión polarizada”, respectivamente. Para cuantificar la anisotropía se calculó la relación de polarización (P), definida como $P = (I_{\text{Max}} - I_{\text{Min}}) / (I_{\text{Max}} + I_{\text{Min}})$, donde, I_{Max} e I_{Min} son la intensidad máxima y mínima de PL, que corresponden a la dirección de polarización de la luz paralela $I_{\parallel}$ (dirección x) y perpendicular $I_{\perp}$ (y) a los nanomuros [1]. Las curvas de fotocorriente frente al tiempo se midieron bajo un simulador solar (ABET-SunLite) dotado con un filtro AM 1.5G. Las muestras se midieron en un soporte hermético bajo atmósfera de N_2 . Se utilizó un despolarizador proporcionado por Varian, Inc. para reducir la polarización parcial del simulador solar. Posteriormente se utilizó un polarizador Glan-Taylor (Varian) que se rotaba periódicamente de 0° a 90° .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En primer lugar, se estudió la morfología de las nanoestructuras de perovskita. La Figura 2a muestra las micrografías SEM en superficie de muestras depositadas a 55° , 70° y 85° de ángulo de deposición. Como se puede observar, existen diferencias entre ellas, principalmente en el espesor, el ancho y la distancia entre nanomuros. Es destacable que la muestra depositada a 85° presenta la microestructura más anisotrópica de todas, con una relación de aspecto (espesor / anchura) apreciablemente superior a las demás (2.5, 13 y 23 para 55, 70 y 85° , respectivamente). Teniendo en cuenta que el objetivo de este trabajo es maximizar la anisotropía, se decidió realizar una

caracterización exhaustiva de estas nanoestructuras depositadas a 85°.

La sección transversal para dos planos de corte de la muestra depositada a 85°, paralelo (izq.) y perpendicular (dcha.) a los nanomuros, se muestra en la Figura 2b. En el caso del corte paralelo (plano y), se observa una morfología continua, mientras que en el perpendicular (plano x) se aprecia una morfología 1D, similar a la de nanohilos cuasi-verticales. Esta microestructura se corresponde con el crecimiento de nanomuros verticales de perovskita altamente alineados.

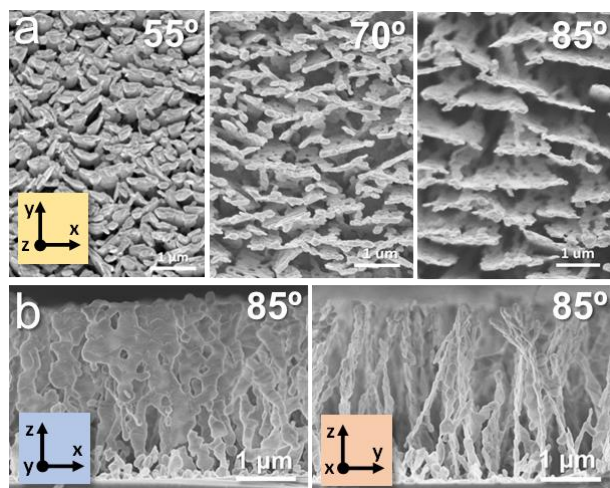


Figura 2. Imágenes SEM de nanomuros de MAPI. a) Vista en superficie de nanoestructuras depositadas a diferentes ángulos: 55, 70 y 85°; b) Sección trasversal de los nanomuros depositados a 85°: corte paralelo (izquierda) y perpendicular (derecha) a la dirección de alineamiento de los nanomuros.

El análisis de las nanoestructuras de perovskita por microscopía electrónica de transmisión se presenta en la Figura 3. Durante este análisis se observó una alta sensibilidad del material a la exposición al haz de electrones, dando lugar a la degradación de las nanoestructuras. Esto se confirmó posteriormente mediante difracción de electrones en área seleccionada (SAED), observándose un patrón de difracción coincidente con el de la estructura hexagonal del PbI_2 , en lugar del patrón esperado de la perovskita MAPI [7]. El resultado más destacable de este análisis es que se obtuvo el mismo patrón hexagonal como el que muestra en la Figura 3c en todas las nanoestructuras estudiadas, así como a lo largo de todas ellas (longitud $\sim 1,5 \mu\text{m}$), algo que indica un alto orden cristalino en una dirección preferencial.

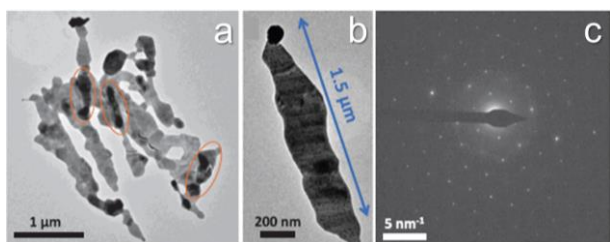


Figura 3. Imágenes TEM de nanomuros de MAPI: (a) Apilamiento de varias nanoestructuras (algunas zonas

de solapamiento entre distintos nanomuros se resaltan redondeadas), (b) Nanomuro individual, (c) Patrón de difracción de electrones en área seleccionada (SAED).

Posteriormente, se estudió la estructura cristalina de las muestras mediante difracción de rayos X. En la Figura 4 se muestran los difractogramas de dos muestras de PbI_2 fabricadas por *spin coating* estándar (referencia, abajo en rojo) y evaporación en ángulo rasante (nanoestructuras, en medio en azul). Se puede observar cómo los nanomuros de PbI_2 presentan una estructura politipo diferente a la de una película delgada estándar de PbI_2 [8], así como una anchura de picos muy superior, consistente con un tamaño de cristal mucho más pequeño.

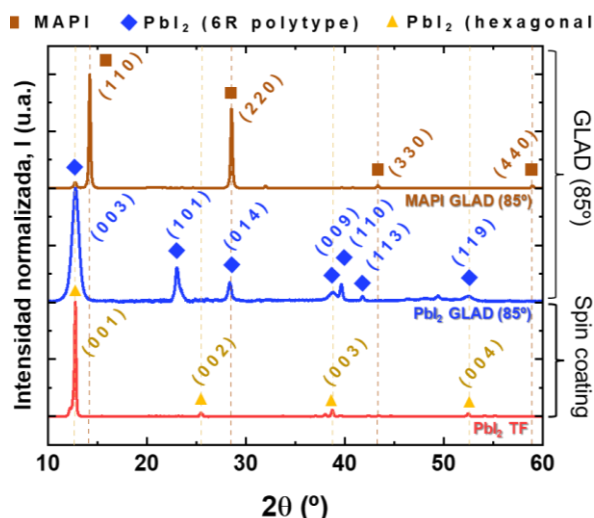


Figura 4. Difractograma de rayos X de capa delgada de PbI_2 depositada por *spin coating* (línea roja), nanomuros de PbI_2 depositados por evaporación a 85° durante primera etapa de fabricación (línea azul) y nanomuros de MAPI depositados por método de vacío multietapa (línea marrón).

El resultado más destacable se presenta en el difractograma de los nanomuros de perovskita (marrón), que confirma la transformación completa a la fase de perovskita MAPI después de la exposición de los nanomuros de PbI_2 (depositados en la etapa 1) al flujo de MAI (etapa 2) (ver Figura 1). En este aparecen los picos característicos correspondientes a la familia de planos cristalinos $\langle 110 \rangle$. [9]

En la Figura 5 se muestra la fotoluminiscencia polarizada de los nanomuros de perovskita. Se puede observar que la intensidad de luz emitida cuando se excita con luz polarizada alineada con la dirección de los nanomuros es superior respecto de la emitida cuando la luz está polarizada en la dirección perpendicular (Figura 5a rojo). En el caso de la iluminación con luz no polarizada, se puede ver cómo la PL de las nanoestructuras está preferentemente polarizada en la dirección de alineación de los nanomuros (Figura 5a negro).

Para estudiar en detalle la PL polarizada se estudió la intensidad de la luz emitida a distintos ángulos de polarización, variando la dirección de los polarizadores cada 10° . De esta caracterización se obtiene la representación polar de la Figura 5b, para ambos modos de trabajo, donde se observa una forma de lóbulo que da cuenta de la alta anisotropía optoelectrónica que presentan las nanoestructuras. La relación de polarización obtenida del estudio lanzó un valor de 0,37 y 0,43 para los modos de excitación y emisión polarizadas, respectivamente.

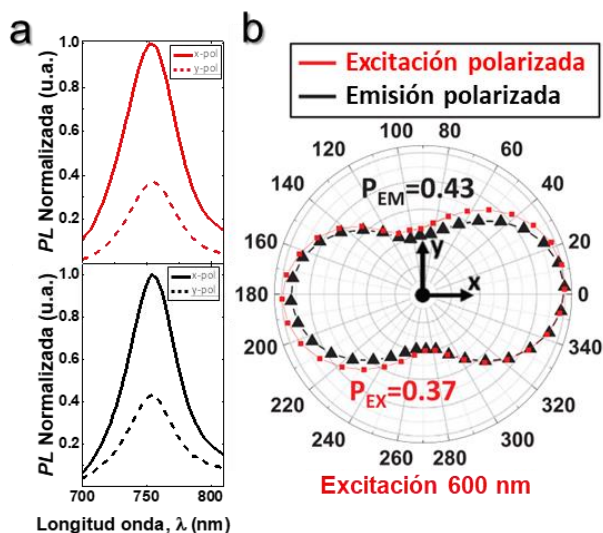


Figura 5. (a) Espectros de fotoluminiscencia en modo excitación polarizada (rojo) y emisión polarizada (negro). (b) Representación polar del máximo de fotoluminiscencia normalizado en función de la dirección de polarización.

Cabe resaltar que dichos valores son comparables a los reportados por otros autores en nanocristales individuales de perovskita [10], teniendo en cuenta que en este caso se están estudiando muestras macroscópicas compuestas de nanoestructuras de perovskita alineadas en una única dirección.

Como prueba de concepto, se implementaron nanomuros de MAPI de 500 nm en una arquitectura de celda solar n-i-p (ver Figura 6a) asegurando una cobertura completa de las nanoestructuras con la capa de Spiro-OMeTAD. La Figura 6b muestra la respuesta de la fotocorriente a la luz polarizada con todo el ancho del espectro solar (abajo, sin filtro), usando un filtro paso de alta en 500 nm (medio) y 700 nm (arriba). En este estudio se varió la dirección de polarización de la luz entre paralela y perpendicular a los nanomuros cada 10 segundos. Como se puede observar, la fotocorriente es mayor cuando la dirección de polarización de la luz incidente es paralela a la dirección de alineamiento de los nanomuros de perovskita (dirección x). Esta respuesta aumenta cuando se bloquea la parte del espectro solar por debajo de 500 nm, y aún más por debajo de 700 nm, obteniendo valores máximos de aproximadamente 2% de variación en este último caso. Este resultado se encuentra en concordancia con lo estudiado mediante las medidas de fotoluminiscencia polarizada en los que se observa una mayor anisotropía

para radiación de excitación más cercana al *bandgap* del material (~ 750 nm) [10]. Finalmente, aunque de forma incipiente, estos resultados indicarían que la implementación del sistema anisotrópico dentro de la celda de perovskita permite su aplicación como sensor de polarización autoalimentado.

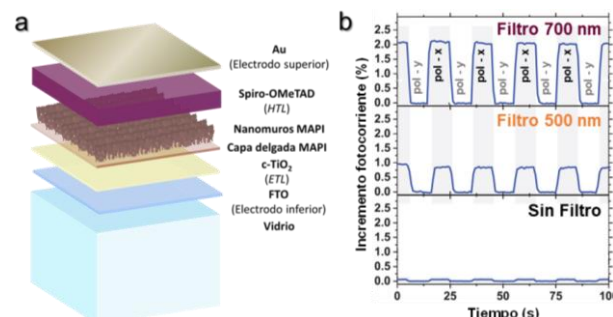


Figura 6. a) Esquema del dispositivo n-i-p mostrando el apilamiento de capas. b) Respuesta de la fotocorriente al variar entre polarización paralela, pol-x, y perpendicular, pol-y, a los nanomuros cada 10 s. Iluminación con espectro solar completo (abajo), usando filtro de paso alto de 500 nm (bloqueo de longitudes de onda < 500 nm, medio) y 700 nm (arriba).

4. CONCLUSIONES.

Se ha desarrollado un método de vacío multietapa que permite la fabricación de nanoestructuras de perovskita de haluros organometálicos. Mediante este proceso innovador, se han sintetizado nanoestructuras cuasi-2D verticales denominadas como nanomuros, altamente anisotrópicas desde el punto de vista microestructural, que crecen directamente soportadas sobre una gran variedad de sustratos, compatibilizando este proceso de fabricación con numerosas aplicaciones. Además, estos nanomuros presentan un alto orden cristalino, así como un alto grado de alineación.

Se han estudiado las propiedades optoelectrónicas de los nanomuros de perovskita, destacando su alta anisotropía en fotoemisión de luz polarizada. Se ha obtenido un valor de ratio de polarización máximo de 0,43, usando como fuente de excitación luz con longitud de onda de 600 nm. El comportamiento en fotoemisión de las nanoestructuras al medir la respuesta irradiando con luz de diferente longitud de onda se ajusta a la hipótesis reportada por otros autores, [10] que establecen una relación estrecha entre cristalinidad y propiedades optoelectrónicas.

Como prueba de concepto, se implementaron los nanomuros de perovskita en una celda solar n-i-p, que se usó como fotodetector de luz polarizada autoalimentado. La excitación con luz polarizada produce una fotocorriente diferente, siendo mayor a lo largo de la dirección de los nanomuros, obteniendo un incremento en la fotocorriente superior al 2%.

La síntesis de nanomuros de perovskita reportada aquí presenta diferentes ventajas operativas, como son: i) síntesis bajo diseño de nanomuros con tamaños

controlados; ii) integración directa y alineamiento de los nanomuros en prácticamente cualquier sustrato y arquitectura optoelectrónica; iii) metodología amigable con el medio ambiente ya que es un proceso sin disolventes a baja temperatura; y iv) compatibilidad con procesos industrialmente escalables. Hay que mencionar, que la metodología es compatible con la síntesis de otras perovskitas, por ejemplo, con PL y respuestas de fotocorriente en el visible, que solo requiere inclinar los sustratos durante la deposición.

5. REFERENCIAS.

- [1] Y. Ge, L. Meng, Z. Bai, H. Zhong, «Linearly polarized photoluminescence from anisotropic perovskite nanostructures: emerging materials for display technology», *J. Inf. Disp.* 2019, 20, 181
- [2] C. FangChen Fang, *et al.*, «Large Optical Anisotropy in Two-Dimensional Perovskite $[\text{CH}(\text{NH}_2)_2][\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{PbI}_4$ with Corrugated Inorganic Layers», *Nano Lett.* 2020, 20, 4, 2339–2347
- [3] A. R. bin Mohd. Yusoff y M. Khaja Nazeeruddin, «Low-Dimensional Perovskites: From Synthesis to Stability in Perovskite Solar Cells», *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1702073
- [4] J. Castillo-Seoane, *et al.*, «Highly Anisotropic Organometal Halide Perovskite Nanowalls Grown by Glancing-Angle Deposition», *Adv. Mat.* 2022, 34, 2107739
- [5] A. Barranco, A. Borrás, A. R. González-Elipe, A. Palmero, «Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices», *Prog. Mater. Sci.* 2016, 76, 59
- [6] M. Saliba, *et al.*, «How to Make over 20% Efficient Perovskite Solar Cells in Regular (n-i-p) and Inverted (p-i-n) Architectures», *Chem. Mater.* 2018, 30, 13, 4193–4201;
- [7] Q. Fan, *et al.*, «Liquid Exfoliation of Two-Dimensional PbI_2 Nanosheets for Ultrafast Photonics», *ACS Photonics*. 2019, 6, 4, 1051–1057
- [8] P. A. Beckmann, «A review of polytypism in lead iodide», *Cryst. Res. Technol.* 2010, 45, 455
- [9] A. Ummadisingu, M. Grätzel, «Revealing the detailed path of sequential deposition for metal halide perovskite formation», *Sci. Adv.* 2018, 4, e1701402
- [10] D. Täuber, A. Dobrovolsky, R. Camacho, I. G. Scheblykin, « Exploring the Electronic Band Structure of Organometal Halide Perovskite via Photoluminescence Anisotropy of Individual Nanocrystals» *Nano Lett.* 2016, 16, 5087

DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL HÍBRIDO CON ESTRUCTURA JERARQUIZADA PARA PROTECCIÓN DE IMPACTOS

C. Alía¹, J.C. Suárez¹, P. Pinilla¹, A. Rodríguez¹, A. Sevilla¹

¹Centro de Investigación en Materiales Estructurales (CIME), Universidad Politécnica de Madrid, 28040, Madrid, España, cristina.alia@upm.es

Resumen: Las embarcaciones de alta velocidad navegan e impactan de manera repetitiva contra el agua del mar sufriendo un tipo de efecto que se conoce como *slamming*, que tiene lugar cuando la proa de la embarcación se eleva por encima de la superficie del agua. Este efecto daña la superficie del casco por ese cambio brusco de aceleración y esos pulsos muy cortos de presión. Para poder paliar este daño, sin aumentar el peso de las embarcaciones, se plantea utilizar materiales con estructuras novedosas, como las auxéticas, que presentan propiedades excepcionales frente a este tipo de situaciones. Por esto, este trabajo plantea la fabricación de un modelo de capa disipadora de impactos que se va a someter a ensayos de caída libre de peso bajo diferentes condiciones. Los resultados han demostrado que el uso de la capa disipadora de impactos reduce el daño en todos los casos estudiados.

Palabras clave: Auxético, *slamming*, disipación de impactos, material híbrido, FDM, ensayos de caída libre

1. INTRODUCCIÓN.

Los desarrollos actuales de nuevos materiales para las diferentes ramas de la industria se centran en una mejora de sus prestaciones y una adaptación cada vez más específica a su aplicación concreta. No es de extrañar, que en la industria actual sean de especial interés, por sus numerosas aplicaciones, aquellos materiales diseñados para la disipación de impactos y que a la vez sean ligeros. En este sentido, dentro de las distintas estructuras que pueden influir en la capacidad de absorción de impacto de los materiales, en los últimos años ha aumentado el interés en los materiales auténticos, no solo por su comportamiento favorable frente a impactos sino también por su elevada resistencia a la fatiga bajo determinadas condiciones [1,2].

Un material auxético es aquel que tiene un coeficiente de Poisson negativo [3]. En este sentido, el interés que ha suscitado esta categoría de materiales como absorbentes de impactos radica en la naturaleza de su respuesta mecánica ante fuerzas de baja velocidad [4,5]. Además, se ha comprobado que, al formar parte de laminados, los materiales auxéticos presentan una mayor robustez y, especialmente, mayor durabilidad que las geometrías con coeficiente de Poisson positivo frente a impactos y son capaces de permanecer intactos frente a un mayor número de ciclos. También se ha comprobado que al crear materiales compuestos con inclusiones auténticas pueden conseguirse materiales que muestran globalmente comportamientos auxéticos, mientras se mejora el módulo de Young en ciertas direcciones [6]. Por todo esto, este tipo de materiales se plantean como una solución al problema de *slamming* que se da en las embarcaciones de alta velocidad que navegan e impactan de manera repetitiva contra el agua de mar y que se caracteriza por ese cambio brusco de la aceleración, donde hay pulsos muy cortos de presión (milisegundos) y el área afectada es muy pequeña comprometiendo el material de las naves [7-9].

El casco de este tipo de embarcaciones se fabrica, normalmente, de fibra de vidrio y resina poliéster y hay mucha bibliografía en relación al daño que sufre el material bajo este efecto de *slamming*.

Por eso, en este trabajo, se desarrolla un modelo de capa disipadora de impactos que se introduce en los laminados para disipar la energía de impacto [10] y, para simular las condiciones reales de servicio de la embarcación, se van a realizar ensayos de caída libre de peso bajo diferentes condiciones. Mediante la evaluación del daño inducido se ha podido caracterizar el comportamiento de la capa disipadora de impactos y determinar los mecanismos de protección frente al impacto y el rango de utilidad de esta.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Diseño capa disipadora.

Para el desarrollo de la capa disipadora se han tenido en cuenta diferentes requisitos técnicos y de diseño como, por ejemplo, la estructura debe ser capaz de resistir un número elevado de ciclos de impacto a baja velocidad, debe tener un peso y un espesor reducido para poder formar parte de materiales laminados. Además, su geometría debe ser compatible con las restricciones de la técnica FDM.

El modelo desarrollado ha ido evolucionando en el tiempo. En la Figura 1 se puede observar la primera aproximación (Tipo A) formada por poliuretano termoplástico (TPU) como material elástico y poliláctico (PLA) como material rígido. Estos materiales están colocados estratégicamente para que el material elástico confine al material rígido. De tal forma que, al sufrir un impacto, la forma de número Pi que es la rígida, se abre (se deforma longitudinalmente) absorbiendo el impacto y la zona elástica (TPU) hace de contenedor de energía.

Con esa estructura con forma de número Pi se consigue un material auxético que consigue, principalmente, incrementar la rigidez a flexión del conjunto. Sin embargo, esta capa tiene un espesor muy elevado que es conveniente reducir ya que se va a introducir junto al mandando que constituye el casco de la embarcación.

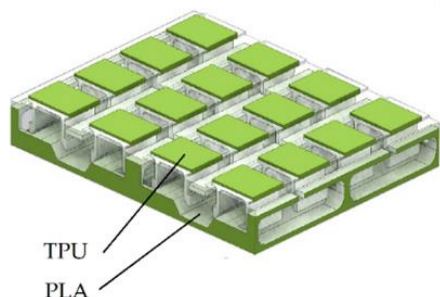


Figura 1. Modelo Tipo A de capa disipadora.

Por eso, se evoluciona a un segundo modelo (Tipo B) que se muestra en la Figura 2. En esta configuración se reduce el espesor, se cambia el PLA por Nylon que tiene mejores propiedades mecánicas y se modifica la estructura con forma de número Pi suavizando los ángulos. De esta forma se consigue optimizar la estructura por lo que es el modelo que se va a ensayar en este trabajo.



Figura 2. Modelo Tipo B de capa disipadora.

2.2. Fabricación.

Para el laminado se han empleado 6 capas de fibra de vidrio tipo C de 30 g/m² y resina poliéster Crystic U904LVK30. Las orientaciones han sido 0°/90° y +45°/-45°. El laminado se ha fabricado mediante infusión de resina a vacío.

Para la capa disipadora Tipo B se va a emplear impresión FDM 3D (modelado por deposición fundida).

Para colocar la capa en el laminado se va a emplear un velo de poliamida que no aporta propiedades mecánicas a la estructura. Solamente sirve para mantener la capa en su posición. En total se realizaron 10 laminados de 10 x 10 cm²: 3 sin capa disipadora para tenerlos de referencia y 7 con capa disipadora.

2.3. Ensayos realizados.

Los ensayos realizados han sido mediante impacto por caída de peso con diferentes pesos y repeticiones usando

la norma ASTM D2444 y la ISO 3127. En la Figura 3 se observa cómo impacta el impactador en una probeta.

El impactador está instrumentado con acelerómetros cuyo registro permite conocer, después del ensayo, la energía disipada durante los impactos. El proceso de impacto es cuestión de milisegundos por lo que se trabaja con sistemas de adquisición de datos por encima de los 20 kHz (20.000 datos por segundo). Para evaluar los daños se empleó inspección por ultrasonidos por inmersión que permite hacer una evaluación y comparación del daño sufrido.

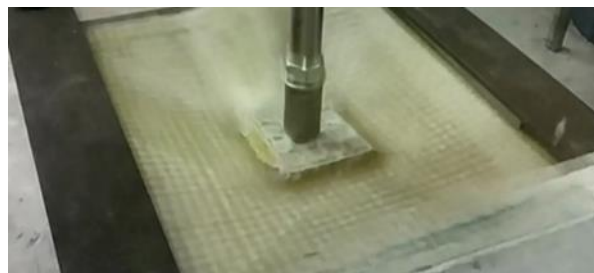


Figura 3. Impacto del importador en un laminado con capa disipadora.

3. RESULTADOS.

La información se obtiene directamente del ensayo en lecturas de aceleración frente al tiempo que se pueden representar para distintas energías de impacto (35, 60, 70, 90 y 100 J). A partir de estas curvas se puede representar la fuerza frente al desplazamiento. En la Figura 4 se representan las curvas para las energías de impacto de 35 y 100 J.

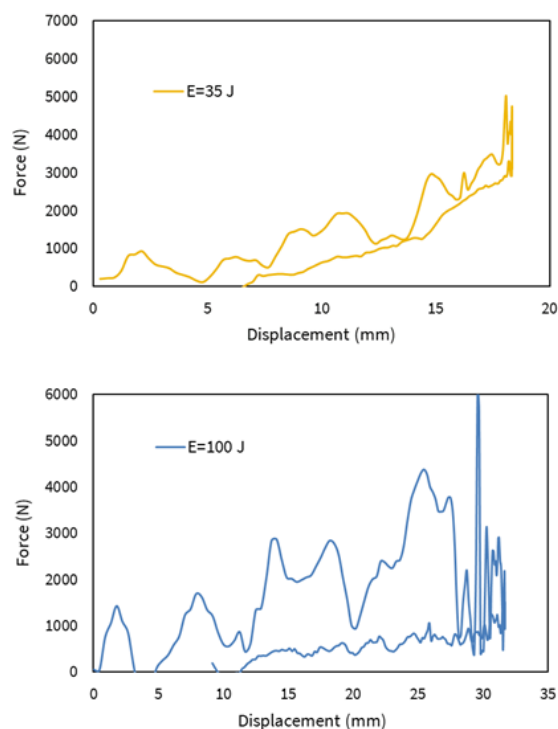


Figura 4. Curvas fuerza vs desplazamiento para energías de impacto de 35 y 100 J, respectivamente.

Se observa que hay una curva de subida que es la parte del impacto desde el momento inicial de contacto hasta el máximo desplazamiento alcanzado, que coincide con el punto más elevado de la curva. Posteriormente, hay una curva de bajada que está relacionada con el rebote del impactador y la devolución de la energía elástica almacenada en el material. El área comprendida entre ambas curvas es la energía disipada que se ha transformado en daño en el material.

Estas energías disipadas se pueden representar frente al tiempo. En la Figura 5 se representa un ejemplo a 70 J con y sin capa disipadora.

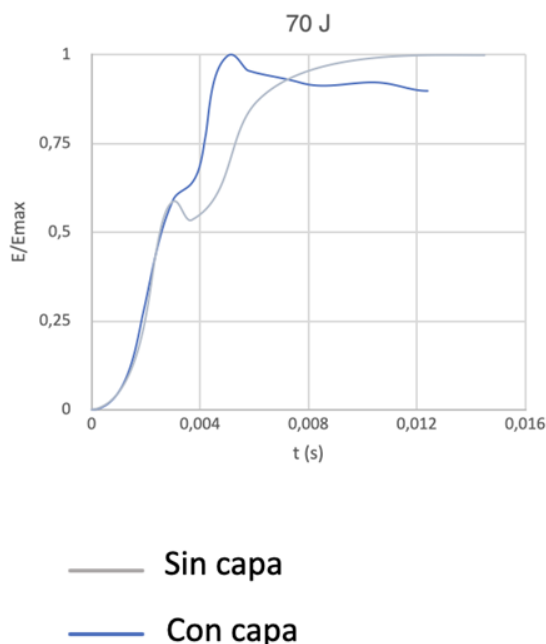


Figura 5. Energía disipada frente al tiempo.

Una vez realizado el ensayo se realiza una primera inspección visual del daño causado por el impactador, tanto por el lado del impacto (vista frontal), como por la parte posterior a diferentes niveles de energía (Figura 6).

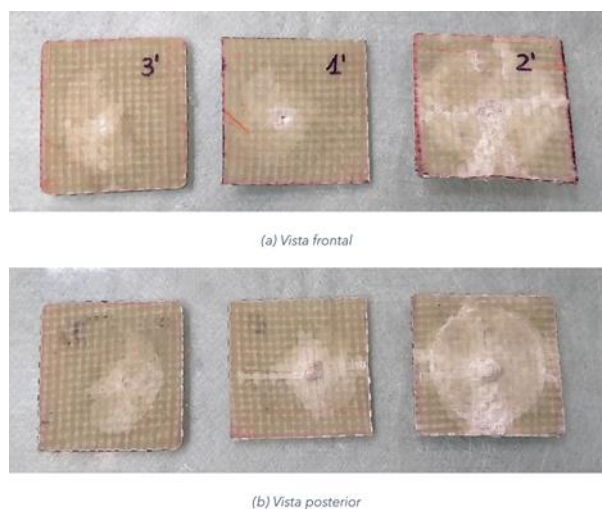


Figura 6. Inspección visual del daño por ambas vistas.

Sin embargo, la inspección visual no es suficiente sino que hay que cuantificar el daño y, para ello, se realizan ultrasonidos que permiten obtener un mapa de atenuación ultrasónica que cuantifica la extensión del daño.

Se representan, para distintas energías de impacto, el resultado antes y después del impacto.

4.- DISCUSIÓN.

A partir de la información proporcionada por los ensayos de ultrasonidos se puede medir el área dañada y obtener unas curvas de área dañada en función de la energía de impacto. Se observa cómo la curva con paneles protegidos está muy por debajo de los que no tienen protección. lo cual significa que la capa está protegiendo de manera efectiva el panel. En la Figura 7 se representa el porcentaje de área dañada frente a la energía de impacto.

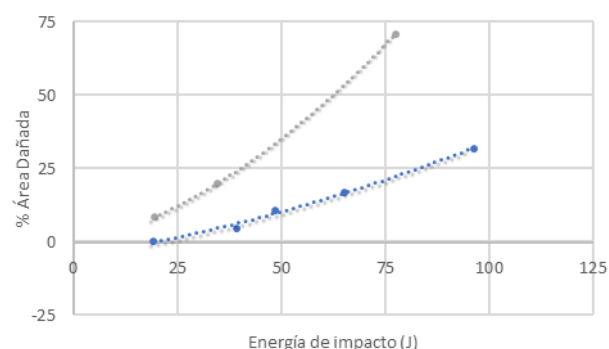


Figura 7. Porcentaje del área dañada frente a la energía de impacto

También se pueden obtener las curvas de energía absorbida por el material durante el impacto y cuál es la energía devuelta. Con esta información se pueden construir las curvas que indican la energía devuelta por el material en función de la energía de impacto recibida, con capa disipadora (Figura 8) y sin capa disipadora (Figura 9).

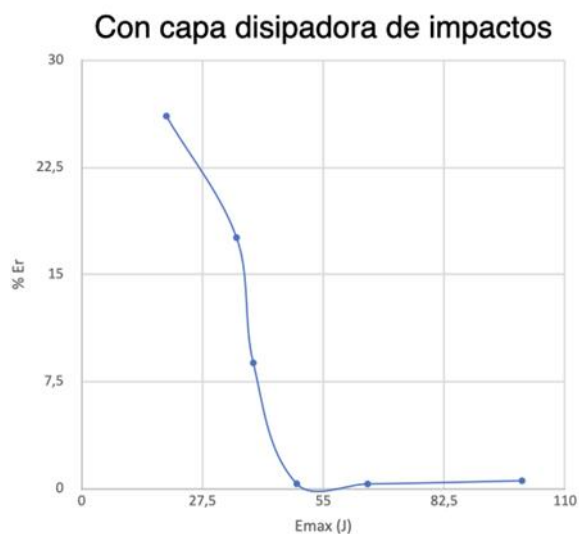


Figura 8. Energía devuelta frente a la energía de impacto con capa disipadora.

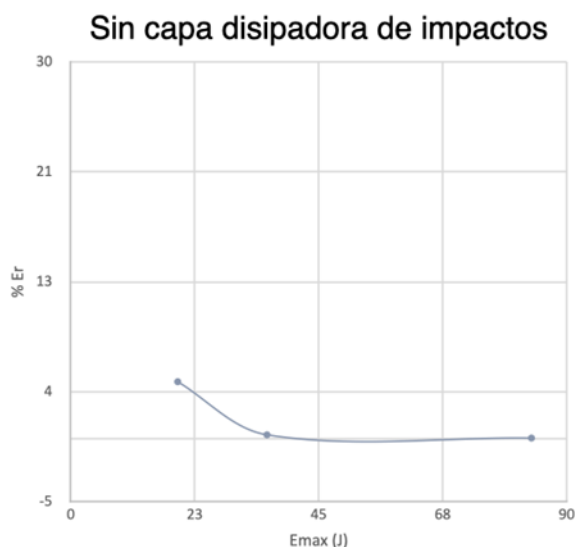


Figura 9. Energía devuelta frente a la energía de impacto sin capa disipadora.

Como se observa, el material sin protección solo devuelve parcialmente la energía para energía de impacto muy bajas. Después, el material absorbe toda la energía que recibe convirtiéndola en daño interno. Sin embargo, con la capa de protección logramos devolver un porcentaje mucho más elevado de la energía recibida durante el impacto y, además, la protección es eficaz hasta energías de impacto más elevadas.

5.- CONCLUSIONES.

Los resultados obtenidos han permitido llegar a las siguientes conclusiones:

- El uso de la capa disipadora de impactos reduce el daño en todos los casos estudiados.
- Permite distribuir la energía de impacto sobre un área mayor, lo que reduce la energía por unidad de área que llega al laminado, evitando daños graves como, por ejemplo, la rotura de fibras y delaminaciones.
- Para energías de impacto de hasta 60 J las capas protectoras ensayadas han mostrado ser eficaces. Para energías superiores a estos valores hay perforación de la capa y se reduce la eficacia en la disipación de la energía.
- Para impactos por debajo de 20 J la protección es total y el laminado no sufre daño interno.

6.- REFERENCIAS

- [1] Alderson, A. y Alderson, K.L., “Auxetic Materials”, The University of Bolton, 2007.
- [2] Sierra, A., “Diseño, Construcción y Caracterización de un Material Auxético”, Trabajo Fin de Grado, UPM, Madrid, 2017.
- [3] Ortiz, L., “Elasticidad”, Ed. Mc Graw-Hill, 1998.
- [4] Sevilla, A., “Diseño, Fabricación y Caracterización de una Capa Disipadora de Impacto para Laminados

de Fibra de Vidrio”, Trabajo Fin de Grado, UPM, Madrid, 2020.

- [5] Li, T., Liu, F., y Wang, L., “Enhancing indentation and impact resistance in auxetic composite materials,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 198, p. 108229, 2020.
- [6] Assidi, M. y Ganghoffer, J.F., “Composites with auxetic inclusions showing both an auxetic behavior and enhancement of their mechanical properties,” *Composite Structures*, vol. 94, no. 8, pp. 2373–2382, 2012.
- [7] Townsend, P. “Comportamiento a Impacto de Materiales Compuestos Sometidos a Fenómenos de Slamming en Embarcaciones de Alta Velocidad”, Tesis Doctoral, UPM, Madrid, 2018.
- [8] Lvov, V., Senatov, F., Stepashkin, A., Veveris, A., Pavlov, M., y Komissarov, A., “Low-cycle fatigue behavior of 3d-printed metallic auxetic structure,” *Materials Today: Proceedings*, 2020.
- [9] Lvov, V., Senatov, F., Korsunsky, A., y Salimon, A., “Design and mechanical properties of 3d-printed auxetic honeycomb structure,” *Materials Today Communications*, vol. 24, p. 101173, 2020.
- [10] Hou, S., Li, T., Jia, Z. y Wang, L., “Mechanical properties of sandwich composites with 3d-printed auxetic and non-auxetic lattice cores under low velocity impact”, *Materials & Design*, vol. 160, pp. 1305–1321, 2018.

COMPORTAMIENTO DE DIFERENTES CALIDADES DE ACEROS INOXIDABLES EN DISTINTOS ENTORNOS DE UN SISTEMA DE GESTIÓN DE AGUAS

Lucía Castrillejo¹, Fernando Ortega², Javier Samper³, Teresa Guraya¹

¹eMERG. E. I. Bilbao UPV/EHU. Pº Rafael Moreno Pitxitxi, 2. 48013, Bilbao,
luciacastrillejorobles@gmail.com

²Consorcio de Aguas Bilbao Bizkaia. C/ San Vicente, 8. Edificio Albia 1. 48001, Bilbao.

³Outokumpu. Avda Zugazarte, 8, 2º. 48930, Getxo.

Resumen: Se ha realizado un estudio comparativo del comportamiento de cuatro aceros inoxidables en distintos entornos agresivos de un sistema de gestión de aguas. Como material de contraste se empleó una placa de acero de bajo carbono galvanizado. Cada grupo de cinco placas se situó en 15 ubicaciones diferentes, con condiciones que abarcaron desde exposición al aire en ambientes marinos hasta inmersión en tanques de tratamiento primario con distinta salinidad o con variaciones en el nivel de agua. Las placas se mantuvieron en su ubicación por dos años, algunas conservándose en buen estado mientras que otras llegando a desaparecer sin conocer la causa. Tras su análisis visual y microscópico, las chapas galvanizadas exhibieron una variación del espesor del recubrimiento. En el resto de chapas se ha observado en general un deterioro superficial, predominando procesos de corrosión por picaduras en aquellas expuestas a cloruros, o corrosión galvánica preferencial en una fase de los aceros austenoferríticos.

Palabras clave: aceros inoxidables, corrosión, sistema de gestión de aguas, galvanizado, picaduras.

1. INTRODUCCIÓN.

El problema de la corrosión y deterioro de materiales está presente en todos los posibles entornos, llegando a ocasionar pérdidas estimadas de 2,5 billones de dólares (equivalente al 3,4% del PIB mundial) [1]. Dentro de las principales formas de corrosión se encuentran la uniforme (atmosférica o galvánica), localizada (como la filiforme, intergranular o por picaduras, entre otras) o asistida mecánicamente [2]. En función de la agresividad del ambiente y sus condiciones, un tipo de corrosión puede predominar sobre los otros, acelerando el proceso de degradación.

Cumpliendo con las tareas de abastecimiento y saneamiento, el Consorcio de Aguas Bilbao Bizkaia dispone de una red de más de 400 km para la distribución de agua, además de sus infraestructuras destinadas a potabilización y depuración. Tras la captación del agua en los embalses procedente de diversos ríos vizcaínos, ésta se somete a procesos de cloración y decantación para establecer los parámetros necesarios que aseguren su potabilidad. El proceso inverso de recogida de vertidos cuenta con equipamientos como el Sifón de Deusto, que traslada el agua de un lado a otro de la ría de Bilbao; o el bombeo de Lamiako y uno de los varios tanques de tormentas, que facilitan el almacenamiento de agua residual y evitan que se mezcle con el pluvial. Por último, las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR), encargadas de la decantación y tratamiento del agua y sus fangos [3]. Esta extensión se traduce en el uso de varios tipos de materiales metálicos en base a la función estructural que desempeñen.

Los aceros inoxidables se caracterizan por su alta resistencia a la corrosión, gracias a su concentración mínima de 11 % en peso de cromo, registrando

aplicaciones desde 1930 [4]. En función de los aleantes y la microestructura, pueden subdividirse en ferríticos, martensíticos o austeníticos, siendo estos últimos los más resistentes a la corrosión gracias a la adición de níquel. A su vez se han desarrollado aleaciones que estabilizan tanto la fase austenítica como la ferrítica, conocidas como aceros dúplex y súper dúplex. Estos logran mejorar la resistencia a corrosión bajo tensiones -principal limitación de los aceros inoxidables austeníticos- sin comprometer el resto de las propiedades, por lo que se ha estudiado su aplicación en construcción y obra civil [5].

El objetivo de este proyecto consiste en evaluar el comportamiento a corrosión que ha tenido lugar a lo largo de dos años en cuatro tipos de aceros inoxidables en los entornos elegidos, tomando un acero galvanizado de bajo carbono como referencia. Tras identificar la respuesta de cada material, se establecerán los criterios que permitan determinar el más adecuado para cada entorno.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1. Materiales.

Se utilizaron placas según estos tipos de calidades:

- 4307: acero inoxidable austenítico 304L
- 4404: acero inoxidable austenítico 316L
- 4462: acero inoxidable dúplex Forta DX – 2205
- 4410: acero inoxidable súper dúplex Forta SDX - 2507
- AISI 1015: acero de bajo contenido en carbono, con un galvanizado por inmersión de 90 µm de espesor

Para el cálculo del Pitting Resistance Equivalent Number (PREN) se utilizó la fórmula expresada abajo (1). Los valores obtenidos para cada material fueron 18, 24, 35 y 43, respectivamente.

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N} \quad (1)$$

El tamaño de las chapas era de 210 x 297 mm, con espesores que variaban desde 1,82 mm para el acero 304L hasta 3,1 mm para el 2507. Todas presentaban cortes superficiales no muy profundos en dirección longitudinal y dos cordones de soldadura, de origen desconocido.

2.2. Entornos.

Los grupos de cinco placas fueron situados en 15 localizaciones distintas, recogidas en la Tabla 1, expuestas a diversas condiciones en función del ambiente.

Una vez emplazadas, los responsables de cada localización fueron tomando fotos de las chapas progresivamente a lo largo de dos años. Sin embargo, debido a la agresividad de determinados entornos y la subida y bajada del nivel del agua, algunas chapas se perdieron antes de completar el estudio.

2.3. Preparación de muestras.

Tras la recogida de las chapas se inspeccionaron visualmente y se lavaron en tres pasos con agua de grifo y un cepillo de cerdas suaves para eliminar la suciedad superficial. A continuación, se cortaron trasversalmente con sierra radial y cortadora metalográfica, según la Figura 1.a, hasta conseguir una muestra de tamaño adecuado para su análisis metalográfico.

En base al primer estudio visual, una selección de muestras se empastilló, se lijó y se pulió hasta 1 μm (Figura 1.b). El ataque químico para revelar la microestructura se realizó con Nital para el caso del acero

galvanizado, mientras que para los aceros inoxidable se usaron ataques con los reactivos Carpenter y V2A.

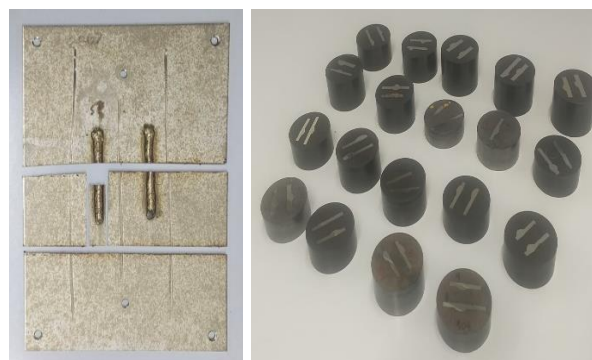


Figura 1. Esquema del corte de cada chapa, donde se utilizó la pieza central (a). Disposición de las muestras estudiadas (b).

2.4. Observación.

Las muestras se observaron antes y después de su limpieza con un microscopio óptico Leica DM4000 M; y con un microscopio electrónico de barrido con filamento de W JEOL JSM-6400, operando a 20 kV, y con un detector EDX INCA X-sight Serie Si(Li) pentaFET de Oxford acoplado.

2.5. Mediciones.

Se realizaron distintos tipos de mediciones con el software ImageJ para calcular la variación en espesor del galvanizado. También se analizó la cantidad de desperfectos por cm^2 en las chapas de algunas localizaciones.

Tabla 1. Resumen de localizaciones y sus principales características.

Localización		Costera	Espacio	Contacto con agua	Cloruros	Otros
1	D	Sí	Exterior	No	Sí	Erosión por partículas de tierra
2	D	Sí	Exterior	No	Sí	Desarenadora
3	D	No	Interior	No	No	Humedad, desodorización
4	D	No	Exterior	Semi-inmersión	No	Tanque óxico
5	D	No	Exterior	Semi-inmersión	No	Tanque anóxico
6	D	No	Sumidero	Semi-inmersión	No	Fangos
7	D	No	Interior	Semi-inmersión	Sí	Fangos y alta salinidad
8	D	Sí	Exterior	Semi-inmersión	Sí	Agua bruta
9	S	No	Sumidero	Asociado al nivel	Infiltración de la ría	Vertido agresivo, ΔT y ΔpH
10	S	No	Sumidero	Asociado al nivel	Infiltración de la ría	Vertido agresivo
11	S	No	Interior	Asociado al nivel	Infiltración de la ría	Separación de residuos sólidos
12	S	No	Sumidero	Asociado al nivel	Infiltración de la ría	H ₂ S y alta condensación
13	A	No	Sumidero	Asociado al nivel	Infiltración de la ría	Bombeo
14	A	No	Interior	No	Sí	Armario clorador
15	A	No	Interior	No	Sí	Armario clorador
D: Depuración, S: Saneamiento, A: Abastecimiento						

3. RESULTADOS.

La recopilación periódica de fotografías permitió realizar una comparación del estado superficial de las chapas desde el momento inicial hasta su retirada (Figura 2). En determinadas localizaciones, como la 1, 14 y 15, se observa un deterioro inmediato de la superficie pasados pocos meses. En algunos casos de chapas sumergidas en entornos bacterianos (4, 5 y 8) se advierte la presencia de un biofilm superficial al tacto. En el caso de las chapas con picaduras o desperfectos superficiales apreciados a simple vista se estimó un porcentaje de deterioro, medido en número de picaduras por cm². Los valores máximos oscilan en torno al 15-20% de la superficie dañada.



Figura 2. Recopilación de chapas: 304L ubicación 8 antes del primer lavado (a) y tras el último (b), 304L localización 1 (c), 2507 de la localización 5 tras lavados (d), 304L de la ubicación 6, completamente dañado, (e) y acero galvanizado de la zona 7 en proceso de corte (f).

La observación por microscopía óptica proporciona una vista general de la zona de soldadura y del material base, así como de las irregularidades superficiales. En algunas muestras ya se perciben alteraciones del material en forma de pequeñas perforaciones o discontinuidades. En el caso concreto del acero 304L sumergido en fangos se advierte pérdida de material en la zona de contacto con la soldadura (Figura 3).

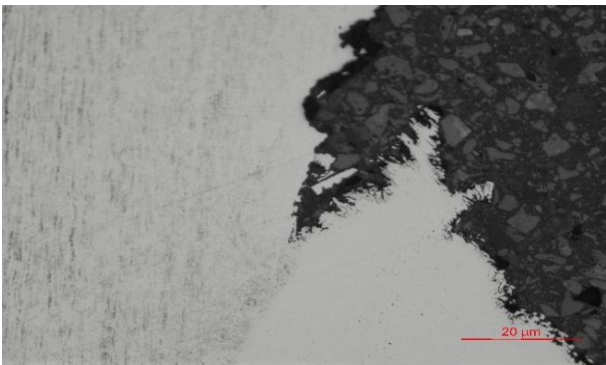


Figura 3. Microscopía óptica de zona deteriorada entre el material base y el cordón de soldadura en la muestra 6.

Para el caso de las chapas galvanizadas se observó una variación en el espesor de galvanizado. En algunas muestras esta capa se había perdido total o parcialmente, mientras que en otras el recubrimiento ha engrosado llegando a alcanzar valores hasta cinco veces más altos, como ocurre con la ubicación 7. Durante el propio proceso de galvanizado se forman diferentes fases del sistema Zn-Fe, dependientes del tiempo de inmersión, resumidas en la Tabla 2 y la microestructura (Figura 4). Muchas de ellas son frágiles y provocan tensiones por desajuste entre el coeficiente de expansión térmica de las capas de zinc y del acero, dando lugar a microfisuras en la capa galvanizada [6] [7].

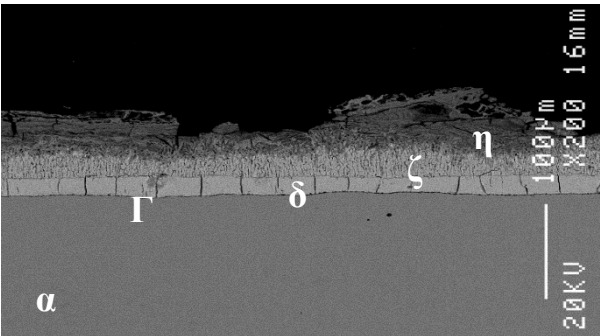


Figura 4. Detalle de microscopía SEM de las fases del galvanizado en la muestra 9.

Tabla 2. Fases presentes en el galvanizado.

Fases	Fórmula	Estructura
αFe	Fe(Zn)	BCC
Γ	Fe ₃ Zn ₁₀	BCC
Γ1	Fe ₅ Zn ₂₁	FCC
δ	FeZn ₁₀	Hexagonal
ζ	FeZn ₁₃	Monoclínica
ηZn	Zn(Fe)	HCP

El análisis por SEM revela la existencia de picaduras en determinadas muestras, siendo más acusada en aceros dúplex y súper dúplex de las localizaciones 4, 5, 6 y 9. Las micrografías de estos materiales exhiben una preferencia a la corrosión hacia la fase más oscura que, tras el análisis composicional, se determinó como ferrítica.

4.- DISCUSIÓN.

Las discontinuidades entre el material base y el cordón de soldadura se han apreciado principalmente en las muestras de la ubicación 6. Sin embargo, debido a la falta de información sobre el material de aporte utilizado en la soldadura, no se puede afirmar que haya tenido lugar corrosión galvánica entre el cordón y el material base, pudiendo haber sido ocasionado por una aplicación defectuosa de la soldadura.

El grado de rugosidad o acabado superficial puede ser un factor crítico para el desarrollo del biofilm, aunque es una hipótesis en la que no se ha profundizado lo suficiente. La bibliografía sugiere una mayor actividad bacteriana en

el acero inoxidable 304L, debido a la ausencia de molibdeno [8]. Sin embargo, las chapas analizadas con SEM presentan una superficie similar en todos los materiales ubicados en tanques bacterianos. Esto puede ser debido a la exposición prolongada en este entorno, estabilizando la adhesión de las bacterias a partir de un determinado periodo de tiempo. La morfología del biofilm creado es dependiente de los cambios de pH y temperatura, así como de otras condiciones del medio, como la salinidad.

La presencia de microgrietas en el galvanizado está estrechamente relacionada con su resistencia a corrosión. Su densidad es dependiente de las características de los bordes de grano de la fase Γ , intercara del recubrimiento con el sustrato de acero. Las chapas cuyo galvanizado presenta espesores por debajo de las 90 μm son resultado de una posible delaminación. Para el caso de aquellas zonas con un grosor mayor que el inicial se realizó una comparación de imágenes SEM mediante electrones secundarios y retrodispersados, deduciendo fenómenos de corrosión en el interior de la capa galvánica, que eliminan el recubrimiento completamente. Este tipo de delaminación por corrosión ya se percibió a simple vista en el caso de la ubicación 7, sumergida en fangos.

El fenómeno de corrosión por picaduras se inicia cuando los iones cloruro penetran en la capa pasiva, acidificando el interior del material tras la reacción de hidrólisis [9]. A pesar de que la fase ferrítica de los aceros dúplex y súper dúplex es rica en cromo, elemento principal de esta capa pasiva, las picaduras nuclea y se propagan preferentemente sobre ella por la diferencia en los coeficientes de reparto (Figura 5). Según la bibliografía, este comportamiento se debe a la diferencia de PREN entre ambas fases, causando segregación de los aleantes y precipitación de fases secundarias [10]. Para obtener la mayor resistencia a corrosión por picaduras posible es necesario optimizar el endurecimiento por solución sólida en todo el acero, con el fin de obtener ambos PREN lo más similar posible.

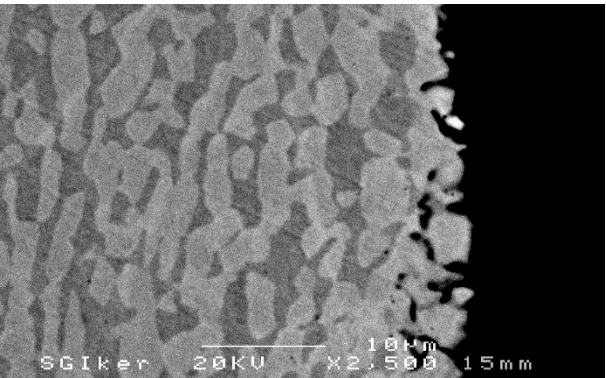


Figura 5. Microscopía SEM de corrosión preferencial en fase ferrítica en el acero dúplex de ubicación 5.

Debido a la baja solubilidad de N en la fase ferrítica, este elemento se concentra prácticamente en la austenita, favoreciendo así la resistencia a la corrosión preferencial en esta fase. Por otro lado, algunos estudios indican la capacidad del N para cambiar los coeficientes de distribución de Cr y Mo entre las fases, pudiendo igualar

o incluso invertir el PREN de ambas [11]. Asimismo, estos trabajos determinan que el uso de diferentes valores al considerar o no el dato del N en la fórmula puede dar lugar a distintas conclusiones sobre qué fase es más resistente a la corrosión, por lo que es necesario considerar las limitaciones de aplicar esta relación.

5.- CONCLUSIONES.

La caracterización de las muestras realizada en este proyecto proporciona una primera idea sobre qué materiales pueden ser utilizados o no en determinadas localizaciones de un sistema de gestión de aguas. Algunas de las conclusiones que se pueden obtener del estudio preliminar se recogen en la Tabla 3, donde se destaca en general un mejor comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidables dúplex y súper dúplex frente a los austeníticos. Sin embargo, para lograr una comparación más fiable es recomendable colocar las chapas en las mismas condiciones en todos los lugares -utilizando el mismo agarre y con la misma posición- a fin de evitar otros posibles mecanismos de corrosión que puedan manifestarse a más largo plazo. En el caso de las chapas galvanizadas es recomendable evaluar su comportamiento una vez determinado su espesor inicial y comprobado que se haya recubierto homogéneamente la superficie.

Teniendo en cuenta datos de propiedades mecánicas y análisis económicos, el material más competente sería el acero inoxidable dúplex 2205. De esta forma se conseguirían prestaciones similares a un precio más asequible que un súper dúplex 2507, mientras que se permitirían reducir espesores al presentar mayor resistencia mecánica que los aceros inoxidables 304L y 316L.

Tabla 3. Resultados del comportamiento a corrosión tras una evaluación inicial.

	Galvan.	304L	316L	2205	2507
1	IC	SL	MD	IC	SL
2	MD	SL	MD	SL	SL
3	SL	SL	SL	SL	SL
4	MD	MD	SL	IC	MD
5	MD	MD	SL	IC	IC
6	SL	MD	SL	SL	MD
7	MD	SL	SL	SL	SL
8	IC	MD	MD	SL	IC
9	MD	MD	MD	SL	IC
10	SL	SL	SL	SL	SL
11	IC	SL	SL	SL	SL
12	SL	SL	SL	SL	SL
13	SL	SL	SL	SL	SL
14	SL	SL	SL	SL	SL
15	SL	SL	SL	SL	SL

IC: Inicio de Corrosión, MD: Material Dañado

6.- AGRADECIMIENTOS.

Al Consorcio de Aguas Bilbao Bizkaia y su personal, con Fernando Ortega y Santos Panuero como responsables

del estudio; Urko, Diego, Iñaki G. y Jon G. responsables del seguimiento de cada ubicación; Javier F., Eva M., Alejandro, Raúl, Aitor, Ricardo, Eneko, Josu y demás trabajadores del CABB por su implicación. Y a los técnicos de los Servicios de Investigación de la UPV/EH.

7.- REFERENCIAS.

- [1] NACE International, “National Association of Corrosion Engineers”, 2016.
- [2] Anupoju, S, “9 different types of corrosion”, <https://theconstructor.org/structural-engg/steel/different-types-corrosion/35536/>, 2019.
- [3] Consorcio de Aguas Bilbao Bizkaia, Ciclo del Agua, https://www.consorciod eaguas.eus/web/CicloAgua/ciclo_agua.aspx, 2013.
- [4] Voronenko, B. I, “Austenitic-ferritic stainless steels: A state-of-the-art review”, Ed. Metal Science and Heat Treatment, 1997.
- [5] Masayuki, A, “Research and Development Trends of Stainless Steel and Its Future Prospects”, Nippon Steel Technical Report, 2021.
- [6] Marder, A. R, “The metallurgy of zinc-coated steel”, Ed. Progress in Materials Science, 2000.
- [7] Lu Jintang; Che Chunshan; Kong Gang; Xu Qiaoyu; Chen Jinhong, “Influence of silicon on the α -Fe/ Γ interface of hot-dip galvanized steels”, Ed. Elsevier, Surface & Coatings Technology, 2006.
- [8] Percival, S.L; Knapp, J.S; Edyvean, R; Wales, D.S, “Biofilm development on stainless steel in mains water”, Ed. Elsevier, 1998.
- [9] Kopeliovich, D, “Pitting Corrosion”, https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion, 2015.
- [10] Backhouse, A, Baddoo, N, “Recent developments of stainless steels in structural applications”, Ce/papers, 2021.
- [11] Fermentia, M, “Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels in Acidic-Chloride Solutions Studied with Micrometer Resolution”, Ed. Materialvetenskap, 2003.

LA SELECCIÓN DE MATERIALES EN EL PROCESO DE DISEÑO EN CUBA

N. Barrueta¹, A. Toledo¹, D. Fadruga¹, C. Lemay¹

¹Instituto Superior de Diseño. Belascoain 710, entre Estrella y Maloja, Centro Habana. Universidad de la Habana, Cuba.

noeliabg@isdi.uh.cu, noeliabarrueta90@gmail.com

Resumen: En el presente trabajo se pretende de alguna manera abordar todo lo que debe investigar y estudiar el diseñador industrial para hacer frente a la compleja pero necesaria labor de seleccionar el material idóneo para su producto, dentro de las esferas de actuación que estudia el diseñador industrial en Cuba: esfera objeto, espacio y maquinaria. No podemos aceptar que el diseño industrial aborde de manera superficial la selección de materiales a partir de aquellos requerimientos que garantizan el adecuado desempeño técnico del producto, o de su apariencia estética, sin abordar realmente todos los factores que intervienen en esta acción. Una parte esencial del proceso de diseño consiste en seleccionar el material idóneo dentro de las familias y clases de materiales que garanticen la función de un nuevo producto o para mejorar uno ya existente. No es una tarea secundaria del proceso, es una de las principales dentro de la metodología.

Palabras clave: Selección de materiales, proceso de diseño, geometría y forma, propiedades de los materiales y procesos productivos.

1. INTRODUCCIÓN.

Un producto exitoso debe funcionar correctamente y debe ser manufacturable. Para que el producto sea funcional, las propiedades del material, los procesos productivos y la geometría del producto deben estar íntegramente relacionados con la función del mismo y, a la vez, cada uno ser independiente del otro, esto es a lo que llamamos interdependencia. Es decir, el material que se deberá seleccionar debe ser manufacturable con facilidad y a un costo razonable, además no debe perjudicar la geometría y debe satisfacer las propiedades deseadas para cumplir la función del producto.

Para el diseño de nuevos productos a través de la disciplina del Diseño Industrial resulta necesaria la aplicación de una metodología proyectual de Diseño, la cual ha sido utilizada en el ISDi por muchos años y consideramos que es muy completa y que ha tenido gran aceptación; la misma dividida en diferentes etapas que permiten llegar a la concepción del producto final. Para ello se emplean herramientas que posibilitan la exploración de alternativas formales y funcionales; las mismas facilitan la búsqueda de soluciones innovadoras que resuelvan el problema planteado al inicio del proyecto. Sin embargo, a la hora de escoger el material para la fabricación del producto en el ISDi no se cuenta con un método idóneo que garantice la selección más eficiente del mismo.

Después de haber estudiado varios artículos sobre el tema de selección de materiales en el diseño industrial y estudiado algunas metodologías que se siguen para cumplimentar este paso del proceso [1], se ha podido constatar que existe una interdependencia entre las propiedades del material, la geometría del producto, los procesos productivos y la función del producto; o sea, tanto las propiedades del material, como la geometría del producto y los procesos productivos deben estar

íntegramente relacionados con la función del producto y a su vez cada uno debe ser independiente del otro y que esta definición aparece como invariante en muchos de los autores reconocidos en investigaciones sobre el tema.

El autor que más destaca en esta labor de selección y manufactura es el Dr. Mike Ashby de la Universidad de Cambridge, quien desarrolló una metodología que es la que se toma de referencia en todo el mundo. Dicha metodología permite visualizar, y planear los materiales y procesos de elaboración más adecuados para elaborar el producto desde el mismo inicio del proyecto y a través de todas sus etapas; ofreciendo una taxonomía de clasificación de materiales y procesos que permite conocer todas las familias y clases de los mismos. Para apoyar este conocimiento se emplean cartas de propiedades de materiales, las cuales permiten seleccionar gráficamente los materiales más adecuados para elaborar el producto de acuerdo a sus propiedades. Finalmente se ofrece una estrategia para la selección de los materiales y una para la selección de los procesos.

Actualidad de la selección de materiales en el ISDi, Cuba.

Al analizar la metodología del proceso de Diseño empleada actualmente en el ISDi, a través de encuestas y entrevistas realizadas a alumnos y profesores, notamos que no existe un procedimiento para la selección del material, que se haya sistematizado a lo largo del tiempo y que tenga en cuenta todos los factores que conducen a una elección óptima del material del producto. La elección del mismo se hace de manera empírica, basada generalmente en la comparación con los referentes existentes. Por lo general se escoge el material por motivos estéticos, sin analizar en profundidad los procesos productivos que se requieren para elaborar el producto o las propiedades específicas de cada material;

en su lugar se suele describir la familia de materiales (metal, madera, plástico, etc.), pero sin llegar a analizar y seleccionar un material específico dentro de estas familias. No se tiene en cuenta la interdependencia entre las propiedades del material, la geometría del producto, los procesos productivos y la función del producto. Normalmente no se analiza el costo de los materiales cuando se realiza un proyecto como parte de la asignatura de Diseño Industrial, a pesar de lo importante que esto resultará en la vida laboral del estudiante una vez graduado. Además, en la mayoría de los casos el análisis de tecnología queda muy por debajo del resto de los factores.

El objetivo General de este trabajo se dirige a romper con el pensamiento de que la selección de materiales es una competencia de ingeniería, quedando desglosado como sigue: proponer una metodología que, dentro del proceso de diseño que se lleva a cabo en nuestra institución, incluya los análisis que se requieren en cada etapa para finalizar con el material idóneo según su forma, proceso tecnológico que garantiza esta forma y que, a su vez, todos tributen a la función de dicho producto.

2. DIAGNÓSTICO DE LA SITUACIÓN ACTUAL DE LA SELECCIÓN DE MATERIALES SIGUIENDO LA METODOLOGÍA DE DISEÑO DEL ISDI.

Se pudo constatar a través de la aplicación de diferentes instrumentos de recolección de datos que:

1. No existe un método generalizado, sino que buscan y analizan la información para seleccionar los materiales de diversas maneras. Lo más común es buscar en internet y de forma empírica, sin un análisis previo de condiciones específicas.
2. Gran parte se rige por los requisitos de diseño que obtienen del análisis de factores para hacer la selección.
3. Un 15% se guían por la finalidad del producto, principalmente por su función básica y el contexto donde será ubicado.
4. Una minoría expresa que le preguntan a los profesores, o lo hacen buscando estética.
5. Lo que más tienen en cuenta al seleccionar los materiales son sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, como último el costo, aunque solo el 23,3% de los estudiantes lo plantea como importante
6. Un 17% dice analizar los procesos productivos en relación a la forma para seleccionar el material y, por último, un 13% considera el impacto ambiental, lo cual vuelve a reiterarnos que las condicionantes son ignoradas.
7. Se pudo apreciar una gran dispersión en las respuestas, lo cual confirma la necesidad de modelar un sistema o metodología que unido a las etapas o fases del Proyecto vaya cumplimentando el análisis de cada condicionante para que, como resultado, se seleccione el material idóneo.
8. En sólo el 31,25% de las tesis se tiene en cuenta la forma del producto para seleccionar el material, lo cual no sobrepasa ni siquiera el 50% de las tesis revisadas,

evidenciando la necesidad de identificar las condicionantes que hay que analizar antes de seleccionar el material.

9. En el 68,75% de las tesis revisadas se tienen en cuenta los procesos productivos. Sin embargo, en ellos se limitan a hablar de las maquinarias y procesos disponibles según el taller o empresa donde se confeccionará el producto, pero no se llegan a seleccionar los procesos específicos con los que se llegará a elaborar la geometría final del mismo.

10. En el 75% de los trabajos se inicia el análisis de los materiales en la etapa problema, escogiéndose en algunos casos el material final en dicha etapa; sin embargo, en la mayoría el material final se elige en la etapa concepto. Esto evidencia que no hay regularidades cumplibles en dicha metodología, en el 25% de las tesis analizadas se inicia el análisis en la etapa necesidad, en los pocos trabajos que llegan a la etapa de desarrollo no se modifica el material escogido en las etapas anteriores.

Como resultado de la aplicación de los instrumentos para el diagnóstico de la situación actual de la selección de materiales en el proceso de diseño del ISDi, se elaboró un listado de condiciones, divididas en tres categorías, que servirán de punto de partida para modificar la situación actual e ir mejorando la metodología [2].

Se expone el esquema que recoge las fases y etapas del proceso de diseño y cómo deben ir introduciéndose en cada momento cada uno de los análisis de las condicionantes planteadas comenzando por la fase concepto y terminando en la etapa de desarrollo del producto, propuesta por Peña en 2019 [2].



Figura 1. Metodología del Proceso de Diseño del ISDi, según Peña (2019) [2].

A partir de los resultados, y como consecuencia de la culminación de una investigación de una estudiante de Diseño, Lisbeth Toranzo (2020), se adecuó la metodología de diseño que en ese momento se utilizaba en el ISDi, incorporando por etapas y fases en qué momento debía quedar resuelta cada parte de la selección del material para el producto, relacionando cada etapa con lo que debía cumplirse en la misma, quedando de forma sintetizada como sigue en la figura 2 [3,4].

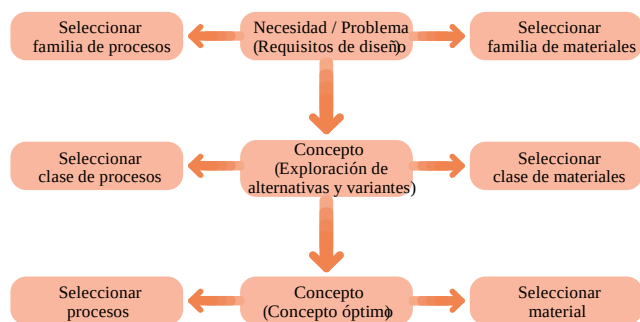


Figura 2. Relación de las etapas del proceso de diseño del ISDi con lo propuesto por Ashby en su metodología.

3. PROCEDIMIENTO PARA SELECCIONAR MATERIALES.

Sin prejuicios relativos a materiales ni métodos de fabricación, el diseñador debe formarse una imagen clara de las características que necesariamente debe cumplir el producto para que se ajuste a su función. Estos condicionantes generales se estudian en las diferentes tecnologías, aunque debe establecerse una invariante para cada tipología de material y sistematizar el procedimiento.

Las tres categorías principales son:

1. Consideraciones de forma o geometría, (En la literatura se llama indistintamente a esta categoría, forma, o geometría)
2. Propiedades o características en general.
3. Aspectos relacionados con la fabricación.

Es preciso señalar que las consideraciones acerca de la forma influyen primordialmente en la elección del método de fabricación. Esto puede parecer obvio; sin embargo, la cuestión puede ser más complicada de lo que pueda imaginarse en primera instancia. El diseñador debe contestar una serie de interrogantes normales a incluir antes de decidir la materialidad, y que sí se estudian en la academia, solo que la metodología no está sistematizada y no se exige siempre igual. Estas podrían ser las de la categoría 1, que conlleva al análisis de las diferentes consideraciones o condiciones.

Categoría 1. Consideraciones de forma o geometría.

1. El tamaño relativo del componente (los procesos de generar forma varían con el tamaño de los productos).
2. La forma puede ser muy complicada, laminar, filar o volumétrica, plana o espacial, si tiene doble curvatura, si tiene ejes o planos de simetría, secciones transversales uniformes, si se acepta hacerla en más de una pieza.
3. Cuántas cotas hay que definir (garantizada esta parte con las asignaturas de dibujo y representación)
4. Precisión de las cotas (tolerancias) saber si son todas estrictas, cuántas y cuáles son restrictivas (importante para piezas que serán unidas a otras para cumplir su función).
5. Cómo interfiere el componente con otras piezas (tipos de uniones y ajustes, se garantiza este conocimiento en Tecnología 1 y III)

6. Acabados superficiales que se requieren, si hay superficies que han de ser lisas, duras, cuáles precisan de acabado y cuáles no (competencias de Tecnología III, aunque se requiere revisión del Programa).
7. Si puede alterarse una dimensión, por desgaste o corrosión, y la pieza seguir actuando aceptablemente (aspectos de tribología, que se han impartido en optativas).

Dentro de la categoría 2, la definición de las propiedades acostumbra a ser una labor mucho más compleja. Entre los aspectos a considerar se tienen las siguientes condicionantes.

Categoría 2. Propiedades mecánicas.

1. La resistencia mecánica que se necesita (cálculo de cargas y comparación con admisibles; no se realiza en los proyectos de la actualidad).
2. Si es posible un fallo por deformación o fractura (no se realiza en los proyectos de la actualidad).
3. Habrá que considerar cargas dinámicas, si fuera el caso: ¿de qué tipo e intensidad? (no se realiza en los proyectos de la actualidad).
4. ¿Cabe imaginar cargas cíclicas? En tal caso, ¿de qué tipo e intensidad? (no se realiza en los proyectos de la actualidad).
5. Necesidad de resistencia al desgaste, si es el caso, de mucha intensidad o de menos o poca y de qué penetración.
6. Márgenes de temperaturas en los que deben estar presentes estas propiedades
7. Flexión admisible o curvatura admisible del material que le permita seguir funcionando correctamente.

Categoría 2. Propiedades físicas.

1. Analizar si hay alguna característica de índole eléctrica.
2. Analizar si hay alguna característica de índole magnética.
3. Analizar si importan las características térmicas, la conductividad térmica, y si hay cambio de dimensiones con la temperatura.
4. Analizar si hay alguna característica de índole óptica.
5. Analizar si importa el peso, y cuánto.
6. Análisis e importancia que se le debe atribuir al aspecto.
7. Decidir los espesores máximo y mínimo.

Otra zona importante a evaluar es el ambiente en que el producto debe prestar servicio a lo largo de su vida (Categoría 2):

1. Temperaturas mayor, menor y normal de funcionamiento del componente.
2. Analizar si se dan todas las características prescritas entre estos límites de temperatura.
3. Análisis del ambiente más riguroso esperable en cuanto a corrosión o deterioro de las propiedades del material.
4. Vida útil que se espera.
5. Mantenimiento previsible del producto.
6. Etapas del ciclo de vida del producto en que se desarrolla el concepto de sustentabilidad.

7. Conceptos de estrategias para el desarrollo sustentable que se aplica en el proyecto.

La última categoría de condicionantes atañe a los diversos factores que influyen en el método de fabricación.

Categoría 3. Aspectos relacionados con la fabricación.

1. ¿Existe compatibilidad entre la forma seleccionada, las propiedades y el proceso que generará esta forma?
2. De los procesos por los que puede obtenerse la forma, ¿cual resulta menos costoso y posee menor impacto ambiental negativo?
3. ¿Existe disponibilidad real en nuestra industria para la obtención del producto por el método de fabricación seleccionado?
4. Se conocen las propiedades, mecánicas, físicas y medioambientales, ¿el material que responde bien a esas propiedades, puede ser manufacturado por los procesos de los cuales se dispone en la industria?
5. ¿Es factible hacer cambio de propiedades, material, para garantizar el proceso disponible?

6. ¿Sacrifico el material óptimo por la ausencia del proceso que genera la forma, o busco alternativas al cambio de forma?

Por problemas de entrega en plazo de un proyecto, por un cliente apurado, se suelen obviar pasos y se tiende a «precipitar las soluciones». Todo el tiempo que se gaste en determinar todos los requisitos se verá ampliamente recompensado, e implica confeccionar una lista con todos los factores y considerar todas las condiciones de servicio y uso [5]. Numerosos fracasos son resultado de simples descuidos de índole técnica o de no haber previsto el proyectista las situaciones que el producto podría razonablemente sufrir, aparte de la función específica y limitada para la cual lo diseñó.

De esta forma, se propone modificar la metodología del proceso de diseño, añadiendo en cada etapa y fase del Proceso, aquella categoría y sus componentes que el diseñador industrial debe tener en cuenta y que en la Institución docente de nivel Superior se encuentran contenidas en los programas de estudio, por lo que no debe presentar dificultades ni complicaciones para el estudiante a la hora de materializarla (Figura 3).

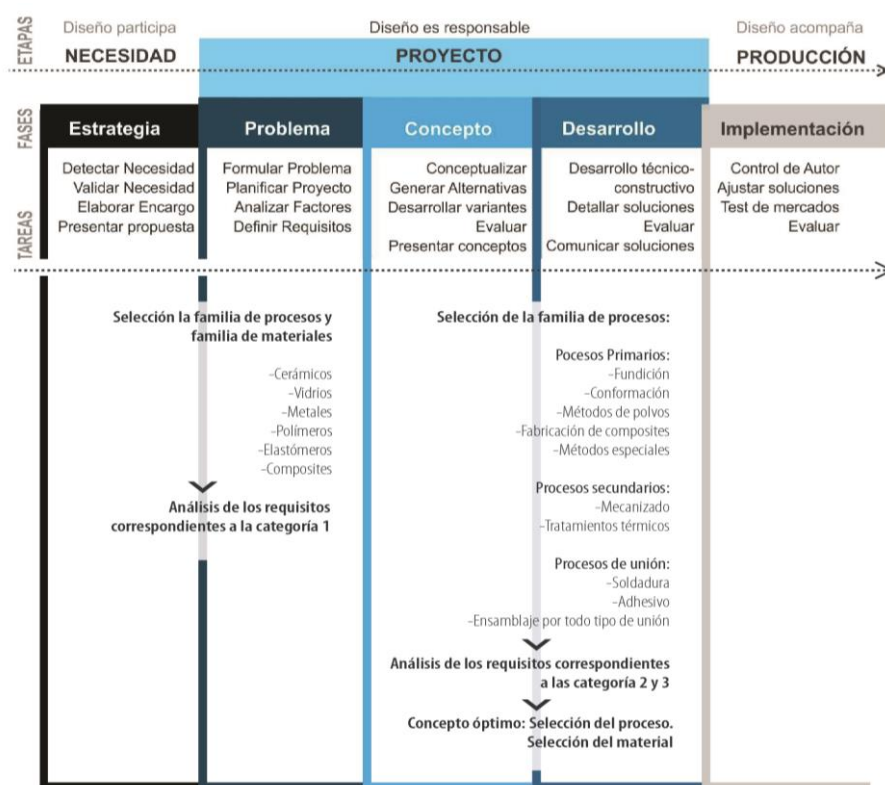


Figure 3. Relación de las etapas y fases del proceso de diseño con las categorías que el diseñador debe analizar en cada paso de la misma (B. Noelia, T. Amanda, 2022).

4. REFERENCIAS.

- [1] Angulo.M.S., “Diseño de productos y Diseño de Servicios”,1916.
- [2] Peña, S. L., “Modelo para la caracterización de a profesión de Diseño en el contexto social y productivo de Cuba “. Disertación doctoral no publicada, Instituto Superior de Diseño de la Universidad de la Habana, La Habana, Cuba, 2018.

- [3] Toranzo, L.H., “Selección de materiales en el proceso de diseño”. Tesis presentada en opción al Título de Diseñadora Industrial. Universidad Habana. Cuba, 2020.
- [4] Ashby, M., “Materials Selection in Mechanical Desing”, Oxford, 1999.
- [5] Ashby, M., & Shercliff, H. & Cebon, D. “Materials engineering: science, processing and design”. Oxford: Department of Engineering, 2014.

I+D+i EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES**THIN FILMS PUBLICATION TRENDS****Ramón Bou-Sàrries; Ernesto Barrera**Photon Export thin films and patents, s.l., info@photonexport.com**Abstract**

This article analyses the worldwide scientific publications trends related to thin films for the last 5 years with a special focus in Spain and Portugal (the Iberian Peninsula region). We studied the evolution of the different thin films topics published. We then confirmed, following our previous study published in 2018, that during this four last year the same tendency for the Iberian Peninsula persist: one of the most published topic in thin films is related to solar cells. We have entered in more details in the publication trends related to solar cells.

Keywords: Thin Films, Statistic analysis, Solar cells.**1. INTRODUCTION.**

It has been a long time since thin films came to the attention of the scientific community, but the research on this topic has not stopped, increasing since then. Therefore, companies such as Photon Export have the need and obligation not to be left behind and to keep up to date in order to provide the scientific community with the finest types of equipment and consumables that best fit their interests and goals.

Photon Export is a global provider of sputtering targets, up to 5N¹ pure evaporation materials for PVD and all types of substrates from specialty glass to single crystals wafers. In Spain and Portugal, Photon Export supplies thin films and semiconductor process equipment for both research and industry purposes.

A thin film is a single or multiple layers of a material that does not exceed in thickness a few micrometres. There are several methods to produce thin films, such as Physical Vapour Deposition (PVD), Chemical Vapour Deposition (CVD), growth or Atomic Layer Deposition. All of these methods have in common that the material is deposited or grown over a substrate/wafer at high vacuum conditions.

This report intends to analyse the trends of the research on the topic of thin films, both worldwide and in the Iberian Peninsula. The methodology used consists on the analysis of the indexed keywords, the titles and abstracts of all literature published by the most renowned scientific journals on the topics of materials science, physics and engineering through the Elsevier

academic research database Scopus. A special attention and complex logic operations ensure that single article which includes several topics is not counted more than once. For example: the topic "solar cells" includes the study of semiconductivity applied to solar cells, while the topic semiconductors, includes all those articles which studied semiconductivity not focusing on the solar cells applications.

2. WORLDWIDE TRENDS.

More than 530.000 articles are available under the topic of "thin films" in the Scopus database. We have started the evolution analysis since 1995. As a continuity of our previous trend analysis we have focus on those published between 2018 and 2021.

Figure 1 shows all main thin films categories topics publish between 2018 and 2021 worldwide.

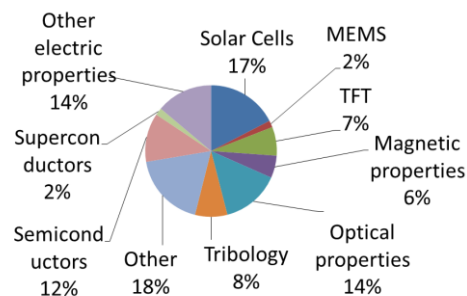


Figure 1 Percentages of the main topics covered by the analysed articles, where MEMS stands for Micro Electro Mechanical Systems and TFT for Thin Film Transistors.

The electrical properties of thin films, elevated conductivity and low resistivity are, for the moment, the subjects that generate more interest among the scientific community, in particular in solar cells applications.

It has not always been this case, as shown in Figure 2, showing that the research focusing on optical properties, in particular on lens coatings, was the most published until 2011. For the last 15 years, research focused on optical properties has remained constant. On the other hand, research on solar cells escalated rapidly from 2007 and became the most published topic outplacating optical properties. For the last few years, it seems that research has not changed its direction. Solar cell remains the most published topic but the number of published articles related to semiconductivity has also shown a fast increase.

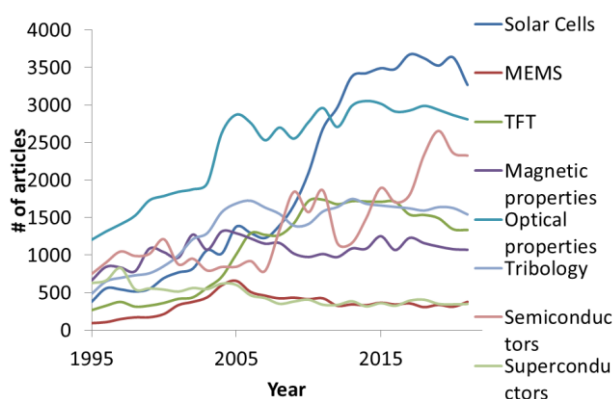


Figure 2. Number of articles published of each topic for the last 25 years.

Solar cells have stayed the most published topic for the last 10 years. There is a significant need for alternative energy sources to replace fossil fuels, and efficient and economic ways of producing green energy are a top priority to reverse climate change. Since 2012 research on perovskite solar cells has been increasing nonstop until 2021 when it has decreased around a 5%, as shown in Figure 3. In opposition, publications on silicon solar cells have been decreasing for the last 10 years. Zinc compounds solar cells, such as CZTS, have also been decreasing during the last 10 years, but at a much lower rate.

The state of research at the moment is shown in Figure 4, being perovskite solar cell over a 30% of total solar cells literature and more than twice zinc compounds, being the second solar cell materials topic most published.

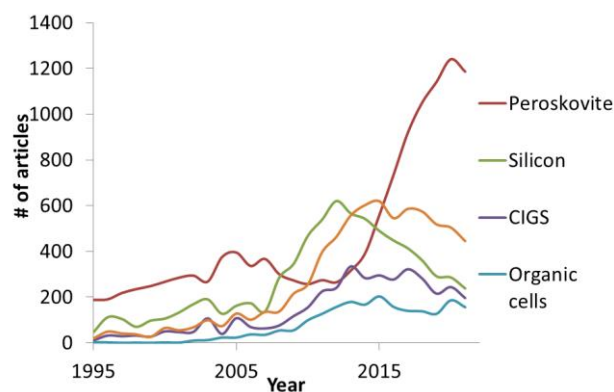


Figure 3 Evolution of the solar cell literature according to the different types of solar cells studied.

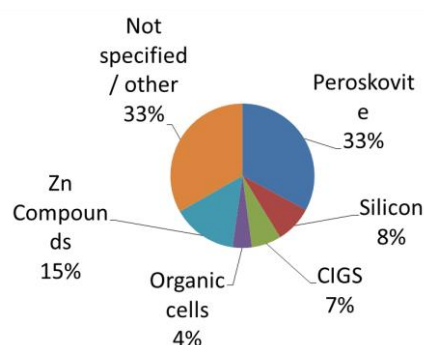


Figure 4. Classification of the solar cell literature according to the different types of solar cells studied.

3. SPAIN AND PORTUGAL TRENDS.

The production of scientific literature in Spain and Portugal is notably lower than in other countries, being the 13th and 33rd in the top publishing countries regarding thin films respectively. The number of articles published represents a 2.4% of the total amount. Nevertheless, the main research lines remain remarkably similar to the worldwide trend, as it is shown in Figure 5.

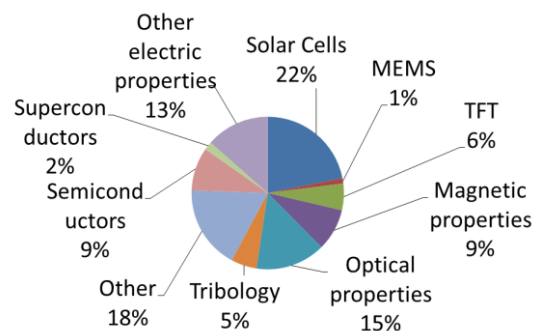


Figure 5 Percentages of the main topics covered published by the Spanish and Portuguese's scientific communities.

3.1. Iberian R&D speciality: Solar Cells.

Spain and Portugal Solar Cells publications reach a 22% of the total thin films literature, 5% more than the worldwide trend, while the remaining topics stay within very similar percentages. Time evolution does not show significant changes either.

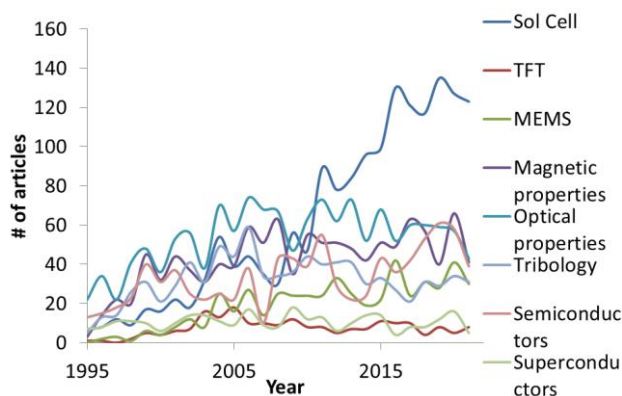


Figure 6 Number of articles published by each subject in Spain and Portugal during the last 25 years.

When focusing on solar cells publications it must be taken into account that the number of articles analysed is much lower, many restrictions have been applied by now; therefore, lower variations in terms of absolute numbers may be shown as major variations in terms of relative parameters. Figure 7 shows that CIGS solar cells research represent a larger proportion than it does globally, around 11%, while perovskite and Zn solar cells literature maintain similar percentages to those in Figure 4. The CIGS solar cells are made by copper indium gallium selenide thin films.

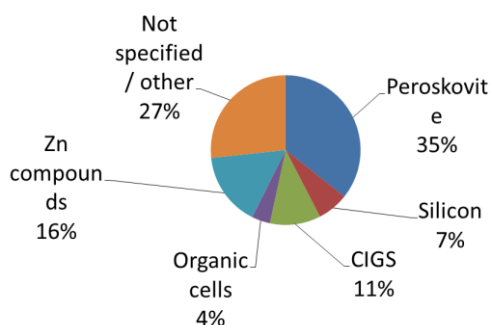


Figure 7 Classification of the literature published on the solar cells subject in Spain and Portugal.

In Figure 8 it is shown that the number of publications on perovskite and CIGS thin film solar cells has grown over the past decade, with a number of articles published of more than three times higher for both of them since 2011. On the other hand, although zinc-related publications had increased rapidly until 2017, they have started a moderate decrease, which goes down to a 50% during the last 4 years.

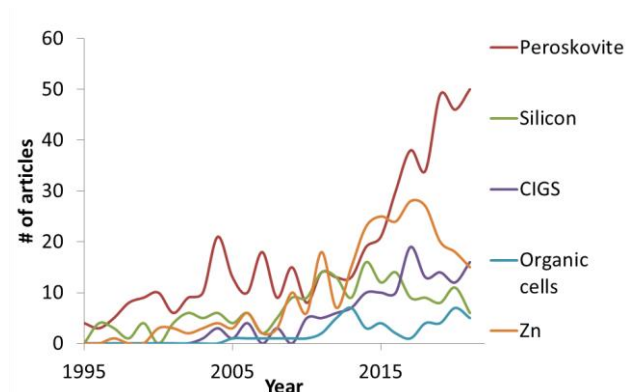


Figure 8 Evolution of the solar cell literature according to the different types of solar cells studied in Spain and Portugal.

4. SOLAR CELLS.

Perovskite thin film solar cells have dominated the quantity of publications on solar cells for the last ten years. Due to the huge energetic and economic cost of the ultra-pure silicon wafers production, alternative materials were on the need to make photovoltaic cells a feasible replacement to oil derivatives. But what is perovskite? It is a crystalline compound with chemical formula ABX_3 , where A is a cation, X a halide anion and B a Pb^{2+} ion. Perovskite solar cell has achieved at the moment 25.7% efficiency (reported by the U.S. National Renewable Energy Laboratory (NREL)ⁱⁱ). Perovskite thin films manufacturing is a simpler process and requires much less energy than silicon solar cells. [1],[2]

The publishing rate of the other types of solar cells is in slow recession as shown in Figure 3. Nevertheless CZTS and CIGS solar cells still represent a 27% of the publications related to solar cells. The maximum efficiency registered by a CIGS solar cell is 23.4% according to the NRL.

Diversification of solar cells materials is the key to achieve larger efficiencies. A single-junction solar cell is limited to a theoretical efficiency index of 32 to 35% (Shockley–Queisser limit) due to the low range of wave lengths that are capable of absorb. On the other hand, multi-junction solar cells are predicted to be able to achieve 85% of efficiency. This type of solar cells combines various semiconductors so that different wave lengths can be absorbed at the same time. With this method, up to a 47.1% of efficiency index has been achieved according to the NREL with concentrated solar light. Its downsides, their elevated cost make them, for now, not suitable for mass production and terrestrial applications, although their use in the space industry is habitual [3].

5. CONCLUSIONS.

After our first publication 4 years ago, we have polished our methodology, enlarging the time scope analysing trends since 1995 and focusing this last period. We have not seen any radical change on trends and the tendencies remain similar: Solar cells still stands as the major researched subject, with similar percentagesⁱⁱⁱ over the total number of articles published, around 17%. Perovskite solar cells publications represent over a 30% of the solar cell literature both worldwide and in the Iberian Peninsula, other thin film technologies such as CIGS solar cells shows a second position reaching 11% of the solar cells publications. Progress in the cost-effectiveness viability of solar cells will inevitably go thorough multi-junction solar cells, by combining different semiconductors such as perovskite, CIGS, CZTS and the, by now, well-known silica.

ⁱ 99.999% purity.

ⁱⁱ <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev220630.pdf>

6. REFERENCES.

- [1] A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, Halide perovskite photovoltaics: Background, status, and future prospects, *Chemical reviews* 119, 3036 (2019).
- [2] Perovskite solar cell (2020), <https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/perovskite-solar-cell/>, last checked 19/07/2022.
- [3] M. Yamaguchi, F. Dimroth, J. F. Geisz, N. J. Ekins-Daukes, Multi-junction solar cells paving the way for super high-efficiency, *Journal of Applied Physics* 129, 240901 (2021), <https://doi.org/10.1063/5.0048653>.
- [4] M. Gaitan and E. Barrera, Thin films scientific state of the art trends, *Material-ES* 2 (2018).

ⁱⁱⁱ to the percentages published in [3].

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.