

# REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES





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

**VOLUMEN 6** 

Nº 4

OCTUBRE-DICIEMBRE 2022

ISSN 2530-6405



#### Imagen de Portada:

Micrografías SEM transversales de los recubrimientos a,b) Flash-PEO; c,d) Flash-PEO + HSG; e,f) Flash-PEO + HSG-Ce. **"Protección activa de aleaciones de aluminio"** E. López; R. Del Olmo; M. Mohedano; R. Arrabal

MADRID

#### Editor

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

#### Junta Directiva de SOCIEMAT

Presidente: Juan José de Damborenea González Vicepresidente: Rodrigo Moreno Botella Secretaria: Gloria Patricia Rodríguez Donoso **Tesorera:** Anna Mª Muesmann Torres Vocales: Mª Victoria Biezma Moraleda Jordi Díaz Marcos Teresa Guraya Díez Marta Mohedano Sánchez Jon Molina Aldareguia Sergio Ignacio Molina Rubio Alberto Palmero Acebedo Jose Ygnacio Pastor Caño Gloria Pena Uris Daniel Sola Martínez

URL: http://sociemat.es Correo electrónico: info@sociemat.es / sociemat1996@gmail.com Tel.: 618 170 493 Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT Entidad inscrita en el Rº Nacional de Asociaciones del Ministerio del Interior, Grupo 1, Sección 1, Número Nacional 161428



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

**VOLUMEN 6** N⁰ 4 OCTUBRE-DICIEMBRE 2022

ISSN 2530-6405

MADRID

ÍNDICE

## ARTÍCULOS

Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia de Materiales 2022 Protección activa de aleaciones de aluminio	
E. López; R. Del Olmo; M. Mohedano; R. Arrabal5	9
Óxidos metálicos semiconductores para aplicaciones en procesos fotocatalíticos con visible A. Fernández-Calzado	3
Caracterización de zeolitas funcionalizadas con diferentes óxi-dos para su aplicación en fotocatálisis y adsorción de tierras raras C. I. Fernández-Cuevas; A. Urbieta; B. Sotillo	7
Fabricación y caracterización por microscopía de fuerza atómica (afm) de óxidos semiconductores de las familias ZrO <sub>2</sub> :ZnO y ZrO <sub>2</sub> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> J. F. Ramos Justicia	1
Estudio de la corrosión en soldaduras a tope de acero de alta resistencia mediante celdas microcapilares Z. P. Shen; M. A. Arenas; J.J. de Damborenea	5

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

VOLUMEN 6 Nº 4 OCT

OCTUBRE-DICIEMBRE 2022

ISSN 2530-6405

MADRID

## Editorial

Una vez más, os presentamos el último número de la revista Material-ES del año 2022. Completamos así el 6º año de vida de nuestra revista, que mantiene su espíritu de dar a conocer las actividades que se hacen en el ámbito de la ciencia y tecnología de los materiales en nuestro entorno, así como de los retos de la divulgación y difusión y la discusión de métodos de enseñanza. En este sentido, las contribuciones de los jóvenes investigadores es clave no solo para el desarrollo de las actividades sino también para la difusión y discusión de las mismas. En este último número del año se publican los trabajos presentados por los jóvenes investigadores a los premios SOCIEMAT al Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia de Materiales 2022 que, una vez más, poseen una elevada calidad y nos asegura un porvenir brillante en el sector. Nuestra más cordial felicitación a todos ellos y, en especial a la ganadora, Esther López, de la Universidad Complutense de Madrid, por su trabajo "Protección activa de aleaciones de aluminio". Esther nos representará en la final europea FEMS Master Thesis Award en 2023.

En el cierre de este año, cabe destacar la vuelta a las actividades presenciales y la ingente dedicación y participación de muchos socios y amigos de SOCIEMAT en las múltiples y variadasactividades desarrolladas a lo largo del año. Entre ellas, queremos destacar el éxito del Congreso Nacional de Materiales CNMAT2022 en Ciudad Real y el no menos exitoso Congreso de Divulgación en Materiales MaterDivulga, que ha recibido la entusiasta acogida de nuestros socios. Asimismo, este año ha sido un punto de encuentro en actividades de divulgación a través del proyecto Materland, en el que la participación de un número elevado de grupos e investigadores ha permitido el desarrollo de una cantidad inmensa de material divulgativo, jornadas, conferencias, seminarios, etc. Por su papel relevante en todas estas actividades merece nuestro más sincero agradecimiento la Prof. Gloria Rodriguez, presidenta de la comisión organizadora del CNMAT2022 y del proyecto Materland.

Finalmente, queremos recordar que ya está operativa la revista de acceso abierto European Journal of Materials, que es la revista oficial de FEMS y, por tanto, de todas las sociedades de materiales englobadas en la Federación, incluyendo SOCIEMAT. Hagamos de ésta nuestra revista y una revista de referencia internacional en el área de la ciencia y tecnología de los materiales.

## Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia de Materiales 2022

## PROTECCIÓN ACTIVA DE ALEACIONES DE ALUMINIO <u>E. López<sup>1</sup></u>, R. Del Olmo<sup>2</sup>, M. Mohedano<sup>1</sup>, R. Arrabal<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, España, <u>eslope03@ucm.es</u>

<sup>2</sup> Institute of Optoelectronics, Military University of Technology, 2 Kaliskiego Str., 00-908 Warsaw, Poland.

**Resumen**: El proceso Flash-PEO (oxidación electrolítica por plasma) se presenta como una alternativa al anodizado para el tratamiento superficial anticorrosión de aleaciones ligeras, produciendo recubrimientos muy finos y rápidos. Sin embargo, las propiedades frente a la corrosión de dichos recubrimientos suelen verse mermadas. El presente trabajo estudia el efecto de sellado de sol-geles híbridos (HSGs por sus siglas en inglés), con y sin presencia de una especie inhibidora en una aleación de aluminio 2024-T3. La caracterización de los recubrimientos se llevó a cabo mediante perfilometría óptica, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Se realizaron medidas de ángulo de contacto y ensayos de adhesión. El comportamiento a corrosión se estudió mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y un ensayo de inmersión a 21 días en una solución de NaCl (3,5 % en masa) en presencia de un defecto.

Palabras clave: 2024-T3, Corrosión, Flash-PEO, Inhibidores, Protección activa, Recubrimientos Sol-gel.

## 1. INTRODUCIÓN.

El reto más importante de la industria aeronáutica es reducir los costes de explotación, aumentar la carga útil del avión y, lo que es más importante, reducir el impacto medioambiental durante toda la vida útil del producto. Esto puede lograrse disminuyendo el consumo de combustible y, por tanto, la densidad de los materiales. En este sentido, el sistema Al-Cu ha sido el material estructural más utilizado para las aeronaves comerciales debido a su exclusiva y elevada relación resistenciadensidad. Sin embargo, la principal limitación de las aleaciones de Al-Cu es su baja resistencia a la corrosión en ambientes agresivos [1]. Con el objetivo de superar esta limitación, las aleaciones de Al-Cu suelen ser tratadas superficialmente para garantizar su máxima protección contra la corrosión. Sin embargo, los tratamientos superficiales actuales contienen compuestos basados en Cr(VI), que están clasificados como altamente tóxicos y cancerígenos [2]. Por tanto, hay una necesidad actual de encontrar alternativas más sostenibles entre las que destaca la Oxidación electrolítica por Plasma (PEO por sus siglas en inglés) con protección activa mediante capas sol-gel cargadas con inhibidores. PEO consiste en un tratamiento electroquímico con la generación de microdescargas (Fig. 1 a) que producen el engrosamiento de la capa natural de óxido del Al con el objetivo de conseguir una mejor resistencia frente a la corrosión o desgaste. Para reducir su consumo energético (debido al uso de elevados voltajes y corriente >200 V y corrientes >10 A dm<sup>-2</sup>) se han desarrollado, de manera novedosa, los tratamientos Flash-PEO, empleando tiempos muy cortos de duración con el fin de generar recubrimientos finos (1-5 µm) que además de presentar un mejor comportamiento a corrosión puedan emplearse también en piezas sometidas a fatiga. Este tipo de capas PEO funcionan como barrera pasiva, es decir sin capacidad de recuperación ante un

defecto. Para contrarrestar esta limitación, es necesario introducir especies inhibidoras [3]. Una estrategia para alcanzar este reto consiste en un post-tratamiento con solgeles híbridos (HSGs por sus siglas en inglés) [4]. Estos se han revelado como uno de los tratamientos más prometedores en la protección de aleaciones de aluminio. El proceso sol-gel está controlado por reacciones de hidrolisis y condensación de alcóxidos metálicos, la combinación de componentes inorgánicos y orgánicos en su composición mejoran su fuerza y ductilidad respectivamente (Fig. 1c). En este trabajo se desarrollarán películas sol-gel hibridas en presencia y ausencia de una especie inhibidora sobre un recubrimiento Flash-PEO realizado en la aleación de Al 2024-T3 con el objetivo de caracterizarlas y evaluar su resistencia frente a la corrosión (Fig. 1b).



**Figura 1**. a) Descarga para la formación del PEO, b) Esquema del sistema de protección propuesto, c) Componentes principales del sol-gel.

Agitar 10 min

Э



#### 2. PROCEDIMINENTO EXPERIMENTAL.

Figura 2. Procedimiento experimental realizado

#### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1. Caracterización de los recubrimientos.

En las Figuras 3 y 4 se presentan las micrografías SEM longitudinales y transversales para los distintos recubrimientos. Se observa que el recubrimiento Flash-PEO está formado por una capa porosa debido a la evolución del oxígeno e hidrógeno y la vaporización del electrolito en el lugar de las microdescargas (Fig. 3a y 3b). El análisis EDS del indica la presencia de O y Al como principales elementos constitutivos, y pequeños porcentajes de Si y P que se incorporan desde el electrolito. Los recubrimientos híbridos PEO/sol-gel sin y con inhibidor de Ce (Fig. 3c, 3f) presentan una superficie homogénea y lisa sin grietas. Esto indica que la interacción entre las especies inorgánicas (SiO<sub>2</sub>) y orgánicas (TEOS y GPTMS) ha sido satisfactoria. El análisis EDS revela que estos recubrimientos contienen Si, O v C. El corte transversal del recubrimiento Flash-PEO, de aproximadamente ~  $2,5 \mu m$  de espesor (Fig. 4a), muestra la morfología típica que resulta de estos tratamientos. Se distingue la capa barrera densa y adyacente al sustrato, con menos de 500 nm de espesor, y una capa porosa más externa de mayor espesor ( $\sim 2 \mu m$ ). La aplicación del post-tratamiento sol-gel (Fig. 4 d) permite distinguir con claridad la formación de una película homogénea de ~4 µm de espesor que se adhiere de manera efectiva al recubrimiento Flash-PEO. Este último sufre cambios notables tanto en morfología como en espesor. Este cambio se asocia al pH ligeramente ácido (~6) empleado durante el post-tratamiento.

Una diferencia notable entre los dos sellados sol-gel estudiados es la presencia de Ce (0.2 at.% por EDS) en el sistema Flash-PEO+HSG-Ce. Flash-PEO



**Figura 3.** Micrografías longitudinales.: a,b) Flash-PEO; c,d) Flash-PEO + HSG; e,f) Flash-PEO + HSG-Ce.



**Figura 4.** Micrografías SEM transversales de los recubrimientos a,b) Flash-PEO; c,d) Flash-PEO + HSG; e,f) Flash-PEO + HSG-Ce.

#### 3.2. Difracción de rayos X.

En el difractograma (Fig. 5) obtenido para el recubrimiento Flash-PEO sin post-tratamiento sol-gel, únicamente se detectan picos de difracción correspondientes a Al y y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La detección de Al se debe a que los recubrimientos son porosos y de bajo espesor, permitiendo la interacción de los rayos X con el sustrato. Las fases  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suelen detectarse en recubrimientos PEO convencionales de elevado espesor (>20 µm). Sin embargo, en el recubrimiento Flash-PEO desarrollado en el presente estudio no se detecta la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto puede explicarse por el bajo espesor del recubrimiento obtenido. favoreciendo altas velocidades de enfriamiento tras la extinción de las descargas.



Figura 5. Difractograma del recubrimiento Flash-PEO

#### 3.3. <u>Espectroscopia infrarroja por transformada de</u> <u>Fourier (FTIR).</u>

En la **Figura 6** se presentan los resultados obtenidos en el análisis de FTIR para los recubrimientos desarrollados. En el recubrimiento sin post-tratamiento sol-gel se detecta una señal de baja intensidad a 2871 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a vibraciones de tensión de enlaces C-H y asociados a la contaminación superficial, y una banda ancha por debajo de 960 cm<sup>-1</sup> que es típica de los modos de vibración de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los espectros FTIR de los recubrimientos Flash-PEO + HSG y Flash-PEO + HSG-Ce muestran señales características de capas sol-gel. Las bandas localizadas a 3100-3600 cm<sup>-1</sup> y 1633 cm<sup>-1</sup> corresponden a vibraciones de los enlaces O-H de moléculas de agua y grupos Si-OH presentes en los recubrimientos sol-gel. Las vibraciones de los enlaces C-H corresponden a los grupos  $CH_3$  y  $-CH_2$  asociados principalmente al precursor GPTMS y, como era de esperar, son más intensas que las debidas a la contaminación superficial en la muestra sin sellado solgel. Las señales correspondientes a los enlaces Si-O-Si aparecen a 960-1260, 785, 545 y 440 cm<sup>-1</sup> respectivamente.



Figura 6. Análisis FTIR de los recubrimientos.

#### 3.4. Ensayos de corrosión.

3.4.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica. La Figura 7 recoge los resultados de los módulos de impedancia a 0.01 Hz. Se muestran también los valores obtenidos para la aleación 2024 a modo comparativo. Las principales observaciones se resumen a continuación: Todos los sistemas de recubrimientos mejoran el comportamiento a corrosión del material base hasta tres y cuatro ordenes de magnitud a tiempos cortos y largos en el caso del Flash-PEO + HSG y Flash-PEO + HSG-Ce, respectivamente. El recubrimiento Flash-PEO sin sellado presenta una disminución muy significativa en la medida realizada después de 3 días de inmersión. Esta reducción de las propiedades protectoras se asocia con la penetración del electrolito a través de los poros y grietas de la capa de óxido lo que conlleva a una degradación química. Flash-PEO + HSG-Ce revela las mejores propiedades frente a la corrosión entre los sistemas desarrollados. La bajada y subida de los respectivos valores a 14 y 21 días puede relacionarse con posibles procesos de protección activa del recubrimiento.

#### 3.4.2. Ensayos de inmersión sin defecto artificial.

En la **Figura 8** se muestra el estudio realizado por microscopía electrónica de barrido de la superficie de los recubrimientos después de 21 días de inmersión en 3,5 % en peso NaCl. El recubrimiento Flash-PEO muestra signos de hidratación, con la mayoría de los poros sellados por la formación de hidróxidos de aluminio, muy probablemente bayerita (**Figura 8a**). Sin embargo, la hidratación es de escasa magnitud, tal y como se deduce del ratio Al/O (0,65) en comparación con la superficie original (0,66). Las superficies con sellado sol-gel se presentan completamente agrietadas tras el ensayo, siendo visible el recubrimiento PEO entre las láminas de sol-gel.



Figura 7. EIS (21 días inmersión, NaCl 3.5 wt %.)

Esto se ve reflejado en el análisis EDS de área donde la relación Si/Al disminuye debido a la mayor contribución de la capa interna PEO. Este comportamiento se asocia posiblemente a la absorción de agua por parte del sol-gel durante el ensayo de inmersión y a la posterior hidrólisis de los enlaces Si-O-Si, dando lugar a una estructura más defectuosa y, por tanto, más propensa al agrietamiento.



**Figura 8.** Micrografías tras 21 días de inmersión de los recubrimientos desarrollados y resultados del análisis EDS.

#### 3.4.3. Ensayos de inmersión con defecto artificial.

Con objeto de evaluar la capacidad de protección activa de los recubrimientos desarrollados, se llevaron a cabo ensayos de inmersión en medio salino con presencia de un defecto artificial en los mismos. El recubrimiento Flash-PEO+HSG con defecto presenta un buen comportamiento en medio salino tras 21 días de inmersión (**Figura 9**). Sin embargo, tal y como se observó en los ensayos sin defecto artificial, se produce un agrietamiento de la capa sol-gel debido a la captación de agua e hidrólisis de los enlaces Si-O-Si. El recubrimiento Flash-PEO+HSG-Ce presenta muchas características similares al sistema sin inhibidor; agrietamiento del sol-gel, pero sin desprendimiento evidente. Sin embargo, la superficie del defecto artificial difiere considerablemente. Tras 21 días, las picaduras crecen en tamaño, manteniéndose el resto de la superficie del defecto prácticamente inalterada. Conviene mencionar que en la picadura analizada no se detecta Ce, mientras que la señal de Si aumenta con respecto a lo observado tras 11 días (~5%Si). El hecho de que el recubrimiento Flash-PEO+HSG-Ce presente una mayor susceptibilidad a la corrosión por picadura en la zona del defecto está posiblemente asociado a un aumento de la estabilidad de la película pasiva.



**Figura 9.** Micrografías tras 11 y 21 días de inmersión en presencia de un defecto.

#### 4. CONCLUSIONES.

Se produjeron con éxito revestimientos Flash-PEO (2,5  $\mu$ m) + Sol-gel (4  $\mu$ m) en una 2024-T3. Todos los recubrimientos mejoran la resistencia a la corrosión en hasta 3 o 4 órdenes de magnitud. El recubrimiento híbrido Flash-PEO+HSG-Ce reveló el mejor comportamiento frente a la corrosión sin signos de fallo tras 21 días de inmersión en NaCl al 3,5 wt %.

Los especímenes con un rayado artificial después de 21 días de inmersión en 3,5 wt. % NaCl: Flash-PEO muestran hidratación y picaduras. El defecto no se vio afectado en gran medida y se observa un enriquecimiento en Si. Los recubrimientos híbridos muestran agrietamiento y una mayor liberación de Si al defecto (~5%), lo que indica un mecanismo de protección activo. El sellado con Ce mejoró la pasivación de la superficie debido a la liberación de Ce<sup>3+</sup> y NO<sup>3-</sup>, aunque promovió la corrosión localizada.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] W. Cassada et al., "Aluminium alloys for aircraft structures," Adv. Mater. Proc. 160 (2002) 27.
- [2] R. Olmo Martínez, "Cr(VI)-free surface treatments for aluminium alloys", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2021.
- [3] L. Sopchenski et al, "Improvement of wear and corrosion protection of PEO on AA2024 via sol-gel sealing", Surf. Coat. Techn. 417 (2021) 127195.
- [4] R. del Olmo et al., "Hybrid sol-gel coatings applied on anodized AA2024-T3 for active corrosion protection", Surf. Coat. Techn. 419 (2021) 127251.

## ÓXIDOS METÁLICOS SEMICONDUCTORES PARA APLICACIONES EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS CON VISIBLE

A. Fernández-Calzado, B. Sotillo, P. Fernández

Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid. Plaza de Ciencias, 1, Ciudad Universitaria, 28040, Madrid, España, <u>adriaf04@ucm.es</u>

**Resumen:** Los óxidos semiconductores pertenecientes a diversas familias son candidatos idóneos para su aplicación en procesos fotocatalíticos. Uno de los retos que afrontan estos procesos en la actualidad es la mejora de su eficiencia bajo irradiación con luz solar. En este estudio se propone el crecimiento y caracterización de nanoestructuras de óxidos semiconductores basados en las familias ZnO y CuO. El método de crecimiento seleccionado es el calentamiento resistivo de hilos de Zn y Cu, para producir los correspondientes óxidos. Por su parte, las nanoestructuras aumentan la superficie eficaz para la fotocatálisis. Se ha llevado a cabo una caracterización exhaustiva de los materiales obtenidos mediante técnicas basadas en microscopía electrónica de barrido y espectroscopías ópticas. El método que hemos seguido y las condiciones utilizadas en este estudio presentan resultados prometedores y se estima factible su uso en experimentos de fotocatálisis.

## 1. INTRODUCCIÓN.

Los nanohilos, y las nanoestructuras en general, se han estudiado en estas últimas décadas por sus diferentes propiedades y aplicaciones frente a las que presentan los mismos materiales masivos. Nuestra meta es crecer nanoestructuras de un óxido metálico, aumentando la relación superficie-volumen y mejorando la superficie eficaz del sistema para su uso en fotocatálisis. Las técnicas actuales necesitan largos tiempos de tratamiento y son costosas. En base a recientes publicaciones, se ha optado por emplear las pérdidas energéticas por efecto Joule que aparecen en un metal cuando se hace circular una corriente a través de él. Modulando la corriente se puede controlar la temperatura durante el crecimiento. Con este método se reduce el tiempo y los costes del tratamiento, logrando una alta densidad de nanoestructuras.

Las posibles aplicaciones de estas nanoestructuras son muy variadas, como ser parte de dispositivos emisores de campo, guías de ondas, e incluso en nanoelectrónica. En este trabajo nos vamos a enfocar en los procesos de fotocatálisis con luz solar. Las especificaciones requeridas para esta aplicación serían las siguientes: se debe disponer de un hilo, cuyo recubrimiento sea el de un óxido con banda de energía prohibida en el rango del visible. El principal problema que tienen los óxidos con este tipo de banda prohibida es que tienen una eficiencia fotocatalítica muy baja [1].

El caso ideal sería utilizar un material que tenga muy buena eficiencia en fotocatálisis, aunque presente una banda de energía prohibida ubicada en el ultravioleta, como el óxido de zinc [7], y doparlo con impurezas que aumenten su absorción en el visible [2]. Así se consiguen eficiencias fotocatalíticas altas para luz en el rango visible (radiación solar), ahorrándo costes energéticos.

## 2. MÉTODO EXPERIMENTAL.

Los materiales precursores son hilos de Zn de 0.25 mm de diámetro y pureza superior al 99.99%. También se ha trabajado con hilos de Cu extraídos de cables, de 0.2 mm

de diámetro. El método de calentamiento resistivo utilizado para realizar los tratamientos térmicos consistió en colocar hilos de unos 7 cm de longitud, con los extremos contactados a unos electrodos metálicos, para posteriormente hacer circular una corriente a través de estos. El sistema experimental empleado se muestra en la figura 1. Por comparación con trabajos previos [4,5], realizamos pruebas de corriente en el rango de 3.2-4.2A, obteniendo los mejores resultados en términos de densidad de nanoestructuras para una corriente de 3.8A. Por otro lado, estudiamos el efecto de subir gradualmente la corriente o de mantener desde el inicio la corriente máxima, con lo que vimos que el crecimiento era más reproducible y homogéneo al usar el segundo método. Cabe destacar que todos los tratamientos realizados han sido de unos 30-40 segundos de duración.



Figura 1. Esquema experimental del sistema de calentamiento resistivo [6].

Para la caracterización de la morfología de las nanoestructuras se ha usado un microscopio electrónico de barrido FEI Inspect SEM. El análisis composicional de las muestras se ha realizado con microanálisis de rayos X (EDS) con un detector Bruker, AXS Quantax acoplado a un Leica 440 SEM o un detector QUANTAX 70 incorporado a un Hitachi TM3000. La fotoluminiscencia (PL) de las muestras se ha analizado utilizando un microscopio confocal LabRAM HR800, excitando con un láser UV de He–Cd de 325 nm de longitud de onda y con un láser de He–Ne de 633 nm para espectroscopía Raman. Para investigar la cátodo-luminiscencia (CL) con SEM de estas muestras se ha empleado una CCD Hamamatsu PMA-12 en un Hitachi S-2500 SEM.

Basándonos en otros estudios sobre fotocatálisis [3,4] se hicieron las pruebas de fotocatálisis usando Rodamina B (marca Sigma-Aldrich con una pureza mayor o igual al 95%) para preparar una disolución madre con 10 mg del colorante en 10 ml de agua destilada. De esta forma se consigue una concentración de 100 ppm. Posteriormente, para conseguir los 2.5 ppm usados en las pruebas de fotocatálisis se diluyeron 12.5 ml de esta disolución madre en 500 ml de agua destilada y se agitó. Se introdujeron alícuotas de 5ml en pequeños recipientes de vidrio, usando siempre uno de referencia frente al que tenía el fotocatalizador. Se comprobó la degradación del colorante midiendo curvas de absorción de luz visible con un espectrofotómetro Shimadzu UV-1603.

#### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

Procederemos a discutir los resultados obtenidos en este trabajo atendiendo al metal utilizado en cada fase. Mostraremos la caracterización practicada a las muestras y la información que extraemos de ella. Primero veremos el caso del hilo de zinc en profundidad y seguiremos con el hilo de cobre. Posteriormente, destacaremos los datos obtenidos cuando trenzamos un hilo de cobre con uno de zinc y los sometemos a un calentamiento resistivo. Para finalizar, mostraremos el comportamiento de estos hilos en experimentos de fotocatálisis.

#### 3.1. Hilo de Zinc.

Tras el tratamiento térmico, aparece una capa uniforme de óxido recubierta de nanoestructuras en la superficie del hilo de Zn. Para estudiar la morfología de estos crecimientos se utilizó la microscopía electrónica de barrido, como se ve en la Figura 2. Se observa una alta densidad de nanohilos distribuidos homogéneamente, de longitudes comprendidas entre 1 y 2  $\mu$ m y diámetros de hasta unos pocos cientos de nanómetros. Como el tratamiento térmico se hace con el hilo expuesto al aire de la atmósfera, es esperable que se produzca una oxidación en la capa externa del mismo [4]. Para confirmar este hecho, realizamos medidas de EDS, que nos aportará información sobre la composición elemental de la muestra, siendo en nuestro caso Zn y O [14].



Figura 2. Imagen SEM del crecimiento con Zn a 3.8 A.

A continuación, se caracterizó esta capa exterior preparando un corte transversal del hilo tratado. Los resultados que arroja el estudio de la sección transversal muestran que la capa que se observa en las imágenes SEM (a) y EDS (b) de la Figura 3, es de unas 14  $\mu$ m de espesor de acuerdo con la línea de EDS medida (Figura 4).



**Figura 3**. Imagen SEM (a) y análisis por EDS (b) de la sección transversal de un hilo de zinc tratado.

Con este análisis se concluye que tras el tratamiento térmico aparece, efectivamente, una capa externa con gran presencia de oxígeno. Es decir, aún no se puede confirmar que realmente tengamos ZnO. Para ello se tiene que recurrir a las técnicas de fotoluminiscencia (CL), cátodoluminiscencia (PL) y espectroscopía Raman.



Figura 4. Perfil de composición (EDS) para medir la anchura de la capa de óxido formada.

La formación del ZnO se confirma al realizar espectros de luminiscencia. La Figura 5 muestra los espectros de PL y CL, donde se ven las bandas de emisión características del ZnO. Se identifica el pico de emisión de la banda de energía prohibida del ZnO [9] y el debido a los defectos del material. Las diferencias en la segunda banda se deben al cambio en el haz de excitación y, por lo tanto, el peso relativo de las distintas transiciones asociadas a defectos. Cabe destacar que la elevada intensidad de la banda visible indica que estamos ante un óxido de zinc

no estequiométrico, deficitario en O. Esto se puede confirmar gracias al espectro Raman obtenido excitando con un láser de 325nm (Figura 6). En él se identifica el pico característico del ZnO, correspondiente al modo  $E_1(LO)$ y sus resonancias, en concordancia con otros estudios [8].



**Figura 5 y 6**. (5) Espectros de PL y CL del hilo de zinc tratado. (6) Espectro Raman tomado con una longitud de onda de excitación de 325nm de un hilo de ZnO.

En este trabajo, se pretende aprovechar la radiación solar, y su radiación en el visible. Por esta razón, aunque el ZnO se ha estudiado ampliamente para fotocatálisis [7], se va a intentar mejorar la absorción de luz solar utilizando hilos de Cu. Las propiedades que exhibe el CuO, como su banda de energía prohibida de 2.7 eV ( $\approx 460 \text{ nm}$ ), lo hacen un candidato adecuado con el que trabajar en concomitancia con el Zn [2].

#### 3.2. Hilo de Cobre,

A la hora de elegir qué material con banda de energía prohibida en el visible vamos a utilizar, nos hemos basado en estudios que hayan intentado hacer el tratamiento térmico del mismo por calentamiento Joule [5,6]. Debido a sus propiedades y a la existencia de estudios previos que han empleado esta misma técnica de tratamiento, se eligió el cobre como el material a estudiar.

Se ha conseguido un recubrimiento formado por cristales submicrométricos y nanohilos de longitudes  $1-2\mu$ m. La emisión luminiscente del CuO es muy débil, por lo tanto, nos basaremos en los resultados de espectroscopía Raman para verificar la formación de la capa de CuO. La figura 7 muestra los picos correspondientes a los modos activos Raman en CuO [10]. El pico de 288 cm<sup>-1</sup> corresponde al modo Ag y los picos de 330 y 621 cm<sup>-1</sup> a los dos

modos Bg. Gracias a este análisis se confirma que la composición del recubrimiento es de óxido de cobre.



Figura 7. Espectro Raman del hilo de cobre tratado, excitado con una longitud de onda de 325nm.

Se realizó análisis por EDS para identificar la composición de los hilos, cuyos picos confirman la presencia de Cu y O [11]. También se utilizó la sección transversal de una de nuestras muestras para averiguar el ancho de la capa de óxido crecida, que en este caso es de unos  $6 \mu m$ .

#### 3.3. Hilos trenzados.

Tras estos experimentos se decidió combinar ambos materiales para tratar de conseguir un dopado cruzado (ZnO:Cu y CuO:Zn) y comprobar la posible mejora de la eficiencia fotocatalítica en el rango visible. Para ello se entrecruzaron los hilos de Cu y Zn fuertemente, y se introdujeron en el sistema de calentamiento Joule. En este caso se determinó que las condiciones óptimas de crecimiento eran 9A de corriente durante 30 segundos. Con SEM vimos una mejora sustancial en la densidad de nanohilos crecidos tras el tratamiento térmico (Figura 9).



Figura 8. Espectros EDS de los hilos trenzados tratados: a) Hilo de Cu; b) Hilo de Zn.



Figura 9. Imagen SEM de los nanohilos trenzados.

Para comprobar si el dopado cruzado que estamos buscando se ha producido debido al calentamiento resistivo, se han obtenido espectros EDS de los hilos trenzados de manera independiente (Figura 8). Los resultados obtenidos confirman la presencia de cobre en el hilo de Zn y viceversa. Además, se aprecian picos característicos del C y Al debido al porta-muestras y a la cinta de carbono que fijó el hilo al mismo. Tras esto, se evaluó la capacidad fotocatalítica de estas muestras.

#### 3.4. Pruebas de fotocatálisis.

Para realizar los experimentos en fotocatálisis [12,13], se utilizaron dos recipientes con una disolución de Rodamina B. Se introdujo uno de los hilos trenzados tratados en uno dejando el otro solo con la disolución. Esto se hace para eliminar la componente de la propia degradación (si la hubiera) de la disolución por la mera exposición a radiación sin catalizador. Se toman imágenes y alícuotas tras ciertos períodos de exposición y se elabora un estudio de absorbancia (Figura 10).



Figura 10. Espectros de absorción: a) Tras 5 días de exposición solar; b) Tras 24 horas de exposición.

Como se observa en estas gráficas el pico de absorción característico de la rodamina disminuye de intensidad a medida que transcurre el tiempo, indicativo de la degradación del colorante. Buscando el tiempo de exposición necesario para la degradación completa de la Rodamina se aprecia que ocurre tras 5 días de exposición solar en este sistema (Figura 11c). Este tiempo puede deberse a diferentes factores como la formación de una capa de disolución degradada en torno al hilo, que dificulte el proceso y a la menor cantidad de fotocatalizador utilizada en relación con otros estudios.

## 4. CONCLUSIONES.

Las muestras obtenidas presentan una capa uniforme de óxido metálico, crecida en tiempos de tratamiento muy cortos, del orden de decenas de segundos. La eficiencia de este método es indiscutible respecto a otras opciones más caras y que requieren más tiempo. Una ventaja adicional de este tipo de crecimiento para la fotocatálisis, frente al uso de nanopartículas en suspensión, por ejemplo, es su fácil recuperación. La configuración que arroja mejores resultados es la de los hilos trenzados, por su recubrimiento nanoestructurado significativo y uniforme, además de un ligero dopado mixto en la intercara.

Se ha medido la acción fotocatalítica respecto de la degradación propia de la disolución de Rodamina B con un espectrofotómetro. Los resultados obtenidos muestran una importante degradación del colorante con la exposición a radiación solar. Sumado a otras ventajas ya mencionadas del uso de este método finalizamos destacando lo prometedores que son los resultados obtenidos en este trabajo. Avances futuros en este campo podrían permitirnos limpiar de contaminantes nuestras aguas residuales.

#### 5. REFERENCIAS.

[1] Pirhashemi, M., et al. *Journal of industrial and engi*neering chemistry, **62**, 1-25 (2018).

[2] Samadi, M., et al. *Thin Solid Films*, **605**, 2-19 (2016)
[3] Kumar, et al. *Interface Science and Technology*. **31**. Elsevier, 285-312 (2020).

[4] Urbieta, A., et al. *CrystEngComm*, **20**(31), 4449-4454 (2018).

[5] Piqueras, J., & Hidalgo, P. *physica status solidi (a)*, **218**(24), 2100323 (2021).

[6] Emanuela, Filippo, et al. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **60**, 59-64 (2014).

[7] Ong, Chin Boon, et al. *Renew.Sust.Energ.Rev.* **81** 536-551 (2018)

[8] Ahamed, M., et al. J.Nanomater, 2014 (2014).

[9] Xiong, G., et al. *Journal of Applied Physics*, **101**(2), 024317 (2007).

[10] Xu, J. F., et al. *J.Raman Spectrosc*, **30**(5), 413-415 (1999).

[11] Han, W. K., et al. *Appl.Surf.Sci*, **252**(8), 2832-38 (2006).

[12] Flores-Carrasco, G., M.; Urbieta, A., Fernández, P. et al. *Catalysts*, **11**, 71 (2021).

[13] Gaya, U. I., et al. Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews, **9**(1), 1-12 (2008).

[14] Li, J. Y., et al. *Journal of crystal growth*, 233(1-2), 5-7 (2001).

## CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS FUNCIONALIZADAS CON DIFERENTES ÓXI-DOS PARA SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS Y ADSORCIÓN DE TIERRAS RA-RAS

## C. I. Fernández-Cuevas<sup>1</sup>, A. Urbieta<sup>1</sup>, B. Sotillo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid. Plaza de Ciencias, 1, Ciudad Universitaria, 28040, Madrid, España, <u>caigle02@ucm.es</u>

**Resumen:** Las zeolitas conforman un grupo de minerales formados por aluminosilicatos que presentan unas propiedades de gran interés en el campo de la fotocatálisis, el sensado y la adsorción de tierras raras debido a su estructura de microporos y canales. Partiremos de varias muestras de zeolitas artificiales funcionalizadas con óxidos de titanio y de hierro. Estas muestras han sido sintetizadas desde desechos provenientes de la industria del carbón y de la extracción y fabricación de aleaciones de aluminio. Las caracterizaremos mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopía Raman y luminiscencia. Finalmente, estudiaremos la aplicación de estas zeolitas en procesos de adsorción de tierras raras, estudiando el tipo de proceso fisicoquímico que acontece, y de fotocatálisis con iluminación en el rango ultravioleta. De esta manera, determinaremos su utilidad como agentes fotocatalíticos y adsorbentes.

#### 1. INTRODUCCIÓN.

Desde la década pasada, estamos asistiendo a una reconversión hacia un modelo social, tecnológico e industrial más sostenible y menos dañino con el medioambiente. En consonancia con ello, están apareciendo continuamente nuevas propuestas en los diferentes ámbitos de la ciencia para conseguir estos propósitos, la mayoría de ellos enmarcados en el concepto de economía circular. Según la UE, la economía circular es un modelo basado en una producción y un consumo pensados para extender el ciclo de vida de los productos ya existentes. Dentro de este modelo, se incluyen los procesos de reutilización y reciclado [1]. Por otro lado, nos encontramos el gran problema de los desechos que genera nuestro sistema de consumo y energía actuales. Estas prácticas conllevan una contaminación indiscriminada del agua y de los hábitats del planeta, así como la aparición de vertederos que nos perjudican tanto directa como indirectamente. Algunos de estos contaminantes son las cenizas volantes (o fly ash), producidas en la industria del carbón o en el uso de la biomasa como fuente de energía, y los barros rojos, que surgen en la extracción y fabricación de aleaciones de aluminio. Ambos residuos son ricos en aluminatos, silicatos, diversos óxidos y otros componentes como sulfatos o carbonatos. Es por esta razón por la que se plantea su utilización como precursores para la síntesis de zeolitas [2, 3].

Las zeolitas pertenecen a la familia de los aluminosilicatos microporosos. Poseen una estructura tridimensional conformada por redes tetraédricas de iones  $[SiO_4]^{4-}$  y  $[AlO_4]^{5-}$ , provenientes de los aluminatos y los silicatos, ligados por átomos de oxígeno. Debido a esta estructura, las zeolitas poseen en su interior microcavidades conectadas parcial o totalmente (en función de tipo de zeolita) por canales; lo que permite que tengan una gran superficie interna efectiva. Estas zeolitas las podemos encontrar en la naturaleza, pero también podemos sintetizarlas en el laboratorio. Esto es importante porque, mediante las condiciones de crecimiento, podemos modificar su tamaño de poro o su estabilidad térmica y conseguir funcionalizarlas con diversos materiales. Debido a estas características sintonizables, estos materiales se utilizan en aplicaciones diversas: catálisis, sensado de gases, adsorción de tierras raras o tratamientos médicos [4, 5]. En este trabajo, hemos estudiado las propiedades de diversas zeolitas sintetizadas que han sido funcionalizadas con diversos óxidos metálicos. Concretamente, vamos a considerar la estructura Linde Type A (LTA), que tiene un celda cúbica con un parámetro de red de 11,9190 Å y anillos de 8, 6 o 4 componentes [6]. Incluimos la caracterización por técnicas espectroscópicas y microscópicas, así como un análisis de sus propiedades en fotocatálisis y en adsorción de tierras raras.

#### 2. MÉTODO EXPERIMENTAL.

Las zeolitas utilizadas han sido sintetizadas a partir de fly ash (FA) y barros rojos (BR) por el grupo de la Dra. C. Belviso del Istituto di Metodologie per l'Analisi Ambientale mediante las técnicas recogidas en la referencia [2]. Tenemos siete muestras cuyas características podemos ver en la tabla 1. Realizamos una caracterización de sus propiedades usando de técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de espectroscopía, como Raman, catodoluminiscencia (CL) y fotoluminiscencia (PL). Para la espectroscopía Raman y la PL, hacemos uso de un microscopio confocal Horiba JobinYvon LABRAM-HR con dos láseres disponibles: uno rojo de 633 nm de He-Ne (usado para Raman) y uno ultravioleta de 325 nm de He-Cd (usado para Raman y PL). Además, colocamos, en función de la medida, un objetivo 10x Olympus (0,25 NA) o un objetivo 40x ThorLabs (0,47 NA) y diversos filtros y pinholes. Para la CL, disponemos de un microscopio SEM Hitachi S2500 con una CCD Hamamatsu PMA-12. Por último, para tomar las imágenes, trabajamos con un microscopio SEM FEI Inspect.

Las medidas de fotocatálisis las hemos hecho en colaboración con el grupo de Dra. M. E. Rabanal de la Universidad Carlos III de Madrid. El análisis de adsorción de tierras raras lo hemos realizado en colaboración con el grupo TecnoEco de CENIM-CSIC y la Dra. L. Alcaraz

|--|

Muestra	Características
А	Modificada con Ti, formada desde desechos
В	Formada desde FA con nanomagnetita
С	Estructura LTA con nanomagnetita
D	Modificada con Fe, LTA, formada desde BR
Е	Modificada con Fe, LTA, formada desde BR
F	Modificada con Fe, LTA, formada desde FABR
G	Modificada con Fe, LTA, formada desde FABR



Figura 1. Imágenes SEM para muestras A, B y C.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

#### Microscopía SEM

En la figura 1 tenemos las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido. Las tres muestras están en forma de polvo, por lo que es de esperar encontrar estructuras diversas: zonas compactadas, zonas con menor densidad de partículas o zonas granuladas. Es esperable entonces que las muestras puedan presentar una mayor superficie efectiva si lo comparamos con otras nanoestructuras como las láminas delgadas. Esta característica hace que sean buenas candidatas para procesos y reacciones superficiales, tales como la catálisis, el sensado o la adsorción de otros elementos.

#### Espectroscopía Raman

Para la caracterización por espectroscopía Raman, hemos utilizado dos láseres de diferentes longitudes de onda. En ambos casos, hemos colocado un pinhole de 500  $\mu$ m, variando el objetivo (40x para UV y 10x para rojo).

En la figura 2, podemos ver los espectros Raman medidos al usar una longitud de onda de excitación de 325 nm (UV). Las emisiones las dividimos en tres contribuciones según la bibliografía revisada, todas ellas relacionadas con zeolitas [7,8]. Los picos en 279 cm<sup>-1</sup>, 485 cm<sup>-1</sup>, 493  $\rm cm^{-1}$  y 501 cm<sup>-1</sup> se atribuyen al doblamiento (bending) de los anillos de Si-O-Al de número par de componentes que aparecen en la estructura de las zeolitas. Por su parte, el pico en 621 cm<sup>-1</sup> presente en la muestra A es característico de materiales con una alta carga de aluminatos [7]. Por último, los picos en torno a 1000 cm<sup>-1</sup> (980, 1068 y 1079 cm<sup>-1</sup>) aparecen por modos de vibración de estiramiento (stretching) asimétrico de estructuras T-O, siendo T átomos de Si o Al [7, 8]. En el caso del pico que tenemos en 1597 cm<sup>-1</sup> en la muestra C, por la estructura de su espectro, asumimos que es Raman resonante del pico en 493 cm<sup>-1</sup> (ya que los picos aparecen equiespaciados, doblando o triplicando la frecuencia de dicho modo).



**Figura 2**. Espectros Raman tomados con  $\lambda_{exc} = 325$  nm para muestras A, B y C.

En la figura 3 vemos los espectros Raman tomados con el láser de 633 nm. Para la muestra C, los picos por debajo de 500 cm<sup>-1</sup> aparecen por la razón anterior: bending de anillos de Si-O-Al cuyo número de componentes es par [7, 8]. Los modos en torno a 600 cm<sup>-1</sup> están asociados a la presencia de aluminatos. Mientras, los picos por encima de 1300 cm<sup>-1</sup> son emisiones características del Cr en  $Al_2O_3$  [7, 9]. Para la muestra A, que recordemos que está funcionalizada con Ti, podemos dividir nuevamente en grupos según la contribución. Encontramos los picos 138, 418 y 613 cm<sup>-1</sup>, que aparecen por modos activos Raman relacionados al óxido de titanio en su fase rutilo; el pico 208 cm<sup>-1</sup>, que se da por scattering relacionado con fonones; el modo 278 cm<sup>-1</sup>, que se relaciona con el bending de anillos de 6 o 4 componentes; los picos 1371 y 1398 cm<sup>-1</sup>, asociados al Cr; y el pico 1592 cm<sup>-1</sup>, relacionado con el bending de enlaces dobles en uniones carbono-carbono [10, 11]. El espectro Raman de la muestra B para el láser rojo es muy difuso debido a que la señal Raman queda enmascarada por la emisión luminiscente que presenta la muestra en rojo (como veremos más claramente en CL). Como vemos, el Raman obtenido concuerda con el que cabría esperar de una zeolita y, en el

caso de la muestra cargada con titanio, comprobamos que este aparece en forma de óxido.



**Figura 3**. Espectros Raman tomados con  $\lambda_{exc} = 633$  nm para muestras A y C.

#### Fotoluminiscencia

En el estudio de la PL, hemos utilizado el láser UV con el objetivo 40x y un pinhole de 500 µm. Los espectros PL los presentamos en la figura 4, en la que excluimos la muestra A porque no hemos detectado su fotoemisión. En el espectro de la muestra B, observamos un único pico en 536 nm, asignado generalmente a la presencia de hidrocarburos en zeolitas [12], lo cual está en consonancia con su origen desde *fly ash*. Por la parte de la muestra C, encontramos emisiones en 411 nm y 429 nm, que aparecen por defectos asociados con OH en SiO<sub>2</sub> [13], y en 525 nm, relacionada con grupos químicos que contienen H [14].



Figura 4. Espectros PL para muestras B y C.

#### Catodoluminiscencia

Los espectros CL que obtenemos están representados en la figura 5. En la muestra A, vemos una emisión de baja intensidad en comparación con el resto y en concordancia con lo observado en PL. Las bandas que aparecen son en 509 nm, que es una emisión azul-verde común en materiales con iones de Ti como es el caso de esta muestra [15], y en 695 nm, por la presencia típica de iones de Cr en espectros CL de estos materiales [9, 16], que está de acuerdo con lo observado con las medidas de Raman. En la muestra B, encontramos dos picos en 400 nm y 504 nm asociados con la presencia de grupos OH y de vacantos da O en SiO\_[13]. El deblata que aparecea en 607 nm

tes de O en SiO<sub>2</sub> [13]. El doblete que aparece en 697 nm y 735 nm se asocia a la presencia de Cr [9, 16], lo que además está en consonancia con lo observado en el espectro Raman rojo de la figura 3 de esta muestra. En la muestra C, recogemos tres picos. El primero, en 345 nm, se relaciona con vacantes de O en aluminatos [16]; el segundo, en 360 nm, aparece asociado a recombinaciones de pares electrón-hueco en silicatos [17]; el tercero, en

403 nm, está ligado a defectos asociados con grupos OH en silicatos [13].



Figura 5. Espectros CL para muestras A, B y C.

Por tanto, las medidas de Raman y luminiscencia en conjunto apuntan a que se ha conseguido obtener zeolitas de buena calidad recuperando material de diversas fuentes.

#### Adsorción de tierras raras

Una vez caracterizadas las zeolitas, queremos conocer si es posible utilizarlas para la adsorción de tierras raras y si los otros elementos cargados en las zeolitas (titanio, magnetita, ...) afectan a este proceso. Para este estudio, elegimos como elemento a recuperar el disprosio. Este elemento es un lantánido de número atómico 66 y escasa presencia en la corteza terrestre, cuya extracción genera gran cantidad de contaminantes, de modo que es de interés su recuperación para su reutilización. El disprosio es utilizado en aleaciones para sintetizar imanes permanentes o en el desarrollo de láseres [18].

Para estudiar la adsorción de disprosio, se preparan disoluciones de 30 mg de zeolita y 100 mL de una solución de 5 mg/L de disprosio. Sin embargo, en estas condiciones, se encuentra que el porcentaje de adsorción es menor del 5 %. En vista de estos resultados, se varía el pH de la disolución hasta encontrar un valor que permita obtener una disolución estable (sin que se disuelva la zeolita) y un alto porcentaje de adsorción. El pH con mejores resultados es 6, consiguiendo un porcentaje de adsorción mayor del 90 % en las muestras A a G (figura 6). Concretamente, la muestra C presenta un valor superior al 95 %, por lo que es el caso ideal para estudiar más en profundidad y comprender el mecanismo que se produce.

Por ello, se realizan estudios cinéticos y termodinámicos. El tiempo que transcurre hasta que se alcanza el porcentaje máximo de absorción es de 90 minutos; pasado dicho tiempo no se ve modificada la adsorción significativamente. Por otro lado, se realizan los experimentos para la muestra C a temperaturas de 25, 40 y 55°C, reportando comportamientos similares. Seguidamente, se calculan la energía de activación, a partir de la ecuación de Arrhenius, debido a que su valor nos indica si estamos ante un proceso de fisisorción ( $E_a < 40 \text{ kJ/mol}$ ) o de quimisorción ( $E_a > 40$  kJ/mol). La energía que se estima del cálculo es de 2 kJ/mol, lo que sugiere que la adsorción del disprosio por las zeolitas es un proceso de fisisorción. Por último, se calcula el cambio de entalpía, de energía libre y de entropía durante el proceso. El valor de la entalpía es negativo, lo que indica que la adsorción del disprosio es un proceso exotérmico; mientras que los valores de la energía libre y de la entropía son negativo y positivo

respectivamente, señalando que el proceso es favorable y espontáneo a las temperaturas estudiadas [19].



Figura 6. Eficiencia de adsorción (TecnoEco).

Cabe señalar que, además de los buenos resultados, la muestra C contiene nanomagnetita, por lo que tras la adsorción podríamos recuperarla fácilmente con un imán. Sumado a esto, al ser fisisorción, necesitaremos una menor energía para conseguir extraer el disprosio una vez recuperado junto a las zeolitas. Por otro lado, todo indica que es la estructura LTA lo que afecta al rendimiento en la adsorción, más que el elemento con el que se carga la zeolita o los precursores utilizados para su fabricación.

#### **Fotocatálisis**

Finalmente, para analizar las propiedades fotocatalíticas, partimos de los datos de la absorbancia de diferentes alícuotas de una disolución de 2,5 ppm de Rodamina B  $(C_{28}H_{31}CIN_2O_3)$ , que contiene la muestra A, tras estar expuesta a una lámpara de 365 nm. Esta disolución la obtenemos de la mezcla de 12,5 mL de una disolución de 100 ppm (10 mg de Rodamina B en 100 mL de agua destilada) en 500 mL de agua destilada. Después, añadimos la muestra A (catalizador). Las alícuotas son extraídas cada 15 minutos hasta alcanzar 90 minutos en total. Con estos valores de absorción, podemos ver cómo varían la concentración relativa y la degradación del contaminante en función del tiempo. Podemos relacionar la absorbancia A con la concentración relativa, de modo que la degradación D la obtenemos restando la concentración relativa inicial, cuyo valor es la unidad, y la concentración en el instante t, es decir,

$$D \equiv \left(1 - \frac{C(t)}{C(t_0)}\right) \cdot 100 = (1 - A) \cdot 100.$$

Para el instante final (90 minutos), comprobamos que tenemos una degradación de un 43 % aproximadamente. Como esperábamos, la muestra A da buenos resultados si lo comparamos con otras pruebas realizadas, ya que sabemos que el dióxido de titanio es un buen fotocatalizador [20] frente a la nanomagnetita, formada por óxidos de hierro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>), que suelen ser menos eficientes [21].

#### 4. CONCLUSIONES.

A lo largo del trabajo, hemos comprobado mediante diversas técnicas de caracterización que las muestras recibidas son zeolitas de buena calidad cristalina. Hemos caracterizado sus propiedades estructurales con diversas espectroscopías y microscopía SEM, encontrando trazas de sus orígenes desde residuos de la industria del carbón. Además, hemos estudiado sus propiedades fotocatalíticas y de adsorción de tierras raras. Las muestras B y C presentan buen rendimiento en la absorción de disprosio, con una adsorción superior al 90 %. Mientras, es la muestra A la que presenta unas buenas propiedades para su uso en fotocatálisis, consiguiendo una degradación del 43 % en 90 minutos. Revisando estos resultados, cabría proponer trabajos que estudiasen zeolitas cargadas con dióxido de titanio y nanomagnetita, de modo que podría darse una combinación entre las propiedades fotocatalíticas de la muestra A y las de adsorción de la muestra C a la vez que tendríamos una mejor recuperación de las zeolitas con un simple sistema magnético, por la presencia de la nanomagnetita. Por otro lado, también podrían realizarse estudios del proceso de desorción del disprosio, para recuperarlo con la máxima eficiencia, y estudios sobre el pH al que trabajan las zeolitas, puesto que nos interesaría conseguir trabajar a distintos valores de pH.

#### 5. REFERENCIAS.

- [1] *Pacto Verde Europeo*. <u>https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-</u>2024/european-green-deal\_es.
- [2] C. Belviso, *Progress in Energy and Combustion Science*, **65**, 109-135 (2018).
- [3] K. Snars, R. J. Gilkes, *Applied Clay Science*, 46, 13-20 (2009).
- [4] M. Moshoeshoe et al., American Journal of Materials Science, 7, 196-221 (2017).
- [5] A. Khaleque *et al.*, *Environmental Advances*, **2**, 100019 (2020).
- [6] International Zeolite Association. <u>http://www.iza-online.org/</u>.
- [7] P.-P. Knops-Gerrits *et al.*, *Microporous Materials*, 8, 3-17 (1997).
- [8] Y. Yu et al., Microporous and Mesoporous Materials, 46, 23-34 (2001).
- [9] Q. Wen et al., Journal of the American Ceramic Society, **81**, 3345-3348 (1998).
- [10] E. J. Ekoi et al., Results in Physics, 12, 1574-1585 (2019).
- [11] X. Wang, et al., Journal of Raman Spectroscopy, 42, 1578-1582 (2011).
- [12] N. Omori *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 531-543 (2020).
- [13] M. Zhu et al., Journal of Applied Physics, 83, 5386-5393 (1998).
- [14] M. Wang et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 471, 462-466 (2017).
- [15] G. Zeng et al., Journal of Applied Spectroscopy, 83, 460-465 (2016).
- [16] S. Imashuku *et al.*, *Materials Characterization*, 131, 210-216 (2017).
- [17] M. Ray et al., Journal of Applied Physics, 105, 074301 (2009).
- [18] J. Emsley, *Nature's Building Blocks : an a-Z Guide* to the Elements (Oxford University Press, Inc., Oxford, 2<sup>nd</sup>, 2011).
- [19] L. Alcaraz et al., Nanomaterials, 9, 1372 (2019).
- [20] A. Fujishima, X. Zhang, *Comptes Rendus Chimie*, 9, 750-760 (2006).
- [21] A. Masudi *et al.*, *Environmental Science and Pollution Research*, **27**, 4664-4682 (2020).

## FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA (AFM) DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES DE LAS FAMILIAS ZrO<sub>2</sub>:ZnO Y ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

J. F. Ramos Justicia, A. Urbieta, P. Fernández

<sup>1</sup>Dpto. Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, juanfrra@ucm.es

**Resumen:** En este trabajo se han crecido muestras cerámicas de  $ZrO_2$  dopadas con ZnO e  $Y_2O_3$  y una muestra de  $Zr(CO_3)_2$  dopada con  $Y_2(CO_3)_3$ . Se ha realizado una caracterización exhaustiva de su composición y sus propiedades. La composición química fue analizada mediante microanálisis de rayos X (EDX). Para el análisis estructural de las muestras se utilizó espectroscopía Raman. Las propiedades ópticas fueron estudiadas con mecanismos de fotoluminiscencia (PL) y catodoluminiscencia (CL). Finalmente, las propiedades mecánicas se examinaron con microscopía de fuerza atómica (AFM) y ensayos de indentación. Se observa un aumento de la dureza y una disminución en el tamaño de grano de las muestras de  $ZrO_2$  dopadas con ZnO conforme disminuye el porcentaje de dopado.

Palabras clave: óxido de zinc, óxido de zirconio, AFM.

## 1. INTRODUCCIÓN.

El óxido de zirconio, ZrO<sub>2</sub>, es un semiconductor de gap ancho (Egap=4.51 eV, [1]) muy prometedor debido a sus aplicaciones potenciales. El ZrO2 tiene buenas propiedades ópticas, mecánicas, químicas y dieléctricas. Además, es una cerámica tenaz biocompatible, y se ha estudiado su eficacia como catalizador ([2]). Por otra parte, el óxido de zinc, ZnO, es otro semiconductor de gap ancho (Egap=3.37 eV, [3]) con perspectivas halagüeñas de cara a aplicaciones optoelectrónicas y biomédicas. Si analizamos el diagrama de fases del ZrO<sub>2</sub>, vemos cómo tienen lugar dos transiciones estructurales conforme aumenta la temperatura: la red pasa de ser monoclínica a tetragonal, y de tetragonal a cúbica. En dichas transiciones, el parámetro de red varía de forma brusca. Esto dificulta el crecimiento de aleaciones con ZrO2 y en general hace necesario la utilización de algún estabilizante (en nuestro caso, Zn ó Y). En este trabajo estudiaremos una primera familia de muestras de ZrO<sub>2</sub> con distinto porcentaje de ZnO como dopante, y por otra parte, analizaremos dos muestras de una segunda familia, 99% ZrO2: 1% Y2O3 y 99%  $Zr(CO_3)_2$ : 1%  $Y_2(CO_3)_3$ . Finalmente, comparamos y analizamos los resultados de todas ellas.

## 2. MÉTODOS.

La primera familia de muestras fabricada y estudiada consta de tres pastillas cuya composición química es  $ZrO_2$ : x ZnO, donde x= {1%, 5%, 10%} representa la proporción en peso. Dichas muestras se llamarán A1, A5 y A10, respectivamente, y formarán la familia A. Además, se han fabricado y estudiado dos muestras cuya composición es 99%  $ZrO_2$ : 1%  $Y_2O_3$  y 99%  $Zr(CO_3)_2$ :1%  $Y_2(CO_3)_3$ . Estas muestras se denominarán S1 y C1 e integrarán la familia B. Para la fabricación de

las muestras, se utilizó una mezcla en polvo de  $ZrO_2$  (de pureza 99.9%) para la familia A y S1 con ZnO (de pureza 99.9%, para la familia A) ó  $Y_2O_3$  (de pureza 99.9%, para S1). Para C1 se usó  $Zr(CO_3)_2$  (AlfaAesar, lote W26E046) e  $Y_2(CO_3)_3$  (de pureza 99.9%). El polvo de cada muestra se mezcló en un molino de bolas de ágata durante 5 horas, y posteriormente fue comprimido en una prensa mecánica para formar pastillas de 7 mm de diámetro y 2 mm de grosor. Hecho esto, cada pastilla de polvo comprimido se sometió a un tratamiento térmico (1000 °C durante 4 horas) en una mufla.

La mayor parte de la caracterización de las muestras se ha realizado con microscopía electrónica de barrido (SEM), incluyendo catodoluminiscencia (CL) y microanálisis de rayos X (EDX). Las imágenes de topografía por electrones secundarios se obtuvieron en un SEM FEI Inspect-S. Los resultados de EDX se obtuvieron con dos instrumentos distintos; para la familia A se utilizó un SEM TM3000 a 10 keV, y para la familia B se usó un SEM LEO-LEICA Stereoscan 440 a 15 keV. Ambas series de datos se trataron con el software Bruker AXS Quantax. Las medidas de CL se obtuvieron en un SEM Hitachi S-2500, y los espectros de fotoluminiscencia (PL) y Raman se tomaron en un microscopio confocal Horiba Jovin-Yvon LabRAM HR800, equipado con un láser rojo de 633 nm de He-Ne (para Raman) y otro UV de 325 nm de He-Cd (para PL). Para las imágenes de topografía y las curvas penetración-fuerza, se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM) Nanotec Dulcinea AFM System con una punta de diamante. Los datos se trataron con el software libre WSxM ([4]). Finalmente, se utilizó un durómetro ZHVµ-S de la compañía Zwick-Roell con una punta Vickers para las indentaciones. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

#### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran varias imágenes de topografía por electrones secundarios (SE) de las muestras estudiadas. A1, A5, A10 y S1 presentan una microestructura granular homogénea, mientras que la Figura 1e, que corresponde a C1, presenta unos granos mucho más defectuosos. Esto se debe a que el sinterizado de esta muestra no se realizó correctamente, pues C1 se fracturó durante el tratamiento térmico. El tamaño de grano de A1, A5 y A10 es bastante pequeño, en torno a 350 nm, pero es difícil dar una estimación precisa de dicho tamaño de grano. En cambio, el tamaño de grano en S1 es mucho mayor, en torno a las 1.5 micras.



**Figura 1.** Topografía de las muestras: a) A1, b) A5, c) A10, d) S1 y e) C1.



Figura 2. Espectros EDX de las muestras.

En la Figura 2 se muestran los espectros de composición química, realizados con EDX, de cada una de las muestras. En todos ellos, los picos característicos de los espectros se corresponden con los materiales que conforman las muestras. Los picos en torno a 1 keV son de Zn, cuya intensidad varía con el porcentaje de dopado en A1, A5 y A10. El pico de 2 keV, presente en todas las muestras, pertenece al Zr. El pico de Y está en torno a 1.9 keV, que solapa con el del Zr. También se realizaron mapas de composición química de la superficie de todas las muestras, que mostraban una distribución homogénea de elementos en las zonas estudiadas.

Los espectros Raman realizados aparecen en la Figura 3. Los espectros de A1, A5, A10 y S1 son semejantes entre sí, pues el desplazamiento Raman y la intensidad normalizada de los picos son similares para todos ellos. Además, los espectros son muy parecidos a otros espectros Raman de  $ZrO_2$  presentes en la literatura ([5]). Es más, todos los picos que aparecen en los espectros se corresponden con la fase monoclínica del  $ZrO_2$  ([6]). Esto demuestra que el dopado de A1, A5, A10 y S1 es demasiado pequeño como para modificar el espectro Raman. En la Figura 3 no aparece el espectro Raman de C1, pues la muestra se fracturó durante el tratamiento térmico e hizo imposible la obtención de un espectro Raman de suficiente calidad. Esto posiblemente se deba a que el  $ZrO_2$  de C1 ha experimentado un cambio de fase de tetragonal a monoclínico ([7]) y la muestra no ha sido capaz de soportar las tensiones internas de la red.



Figura 3. Espectros Raman de A1, A5, A10 y S1.



Figura 4. Espectros PL de las familias: a) A y b) B.

En la Figura 4 se muestran los espectros de PL normalizados. Los espectros de la familia A muestran una banda de emisión ancha en torno a 2.3-2.5 eV. Como el gap del ZrO<sub>2</sub> está en el UV, se piensa que esta banda de emisión se debe a defectos de la red; en concreto, a vacantes de oxígeno ([3]). Se observa también que el pico de 3.3-3.4 eV crece en intensidad según aumenta el porcentaje de dopado de ZnO en la familia A. Dicho pico, que se corresponde con el gap del ZnO ([3]), llega a superar en intensidad a la banda de defectos anterior. Esto mostraría que hay segregación de ZnO en la zona donde se hizo el espectro de PL, si bien el tamaño de las partículas que se forman ha de ser muy pequeño ya que en las imágenes de EDX antes descritas no se ha observado dicha segregación. R. Ariza et al. y Grigorjeva ([3], [8]) obtienen resultados de PL similares. Por otro lado, la banda principal de S1 se desplaza hacia la derecha con respecto a las de A1, A5 y A10. Además, en C1 aparece otra banda en torno a 2.7-2.8 eV, posiblemente debida también a defectos asociados a vacantes de oxígeno. Por último, en S1 y C1

no aparecen picos asociados al ZnO, como era de esperar.



Figura 5. Espectros CL de las familias: a) A y b) B.

En la Figura 5 se muestran los espectros de CL. Los espectros de A son prácticamente idénticos entre sí. En los espectros de B aparece una banda ancha de emisión en torno a 2.4 eV debida a defectos (al igual que en PL) y también se observa el ensanchamiento de la banda hacia la derecha con respecto a A en S1. Además, aparece una pequeña banda de emisión entre 4 y 5.2 eV, con un máximo en torno a 4.5-4.7 eV. El ZrO<sub>2</sub> en su fase monoclínica tiene un gap de 4.51 eV ([1]), y el Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un gap de 3.98 eV. Como la fase de las muestras es puramente monoclínica según el espectro Raman, el centro de esta banda se corresponde con el gap del ZrO<sub>2</sub>. El ensanchamiento de esta banda por la izquierda podría atribuirse al gap del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Con el AFM se han tomado imágenes de topografía de la superficie de las muestras A1 y A10. En las Figuras 6 y 7 se evidencia de nuevo el carácter granular de las mismas. Estas imágenes permiten una mejor estimación del tamaño de grano de ambas muestras. En A1, dicho tamaño es de 320-330 nm, mientras que en A10 es de 350 nm.

Uno de los objetivos principales de este trabajo es el análisis de las propiedades mecánicas de las muestras. Para ello se han realizado curvas penetración-fuerza (FDCs) con ayuda del AFM. En estas curvas se representa en el eje de abscisas la penetración de la punta en la muestra,  $\delta$ ; y en el eje de ordenadas, la fuerza que se ejerce sobre la muestra, F. El AFM realmente mide la fuerza que la muestra ejerce sobre el "cantilever", que es igual en módulo, pero de sentido contrario ([9]). Para la obtención de estas curvas, se sigue el procedimiento que describimos a continuación. En primer lugar, se realizan nanoindentaciones sobre una muestra de referencia (un zafiro en este caso) para calibrar la punta. Suponemos que dicho zafiro es infinitamente duro en comparación con las muestras de estudio.



Figura 6. Topografía de A1 tomada con AFM



Figura 7. Topografía de A10 tomada con AFM

De este modo, todo el movimiento que recorre el piezo se traduce en deflexión del "cantilever" al incidir sobre la muestra. Sea  $\Delta$ ' el movimiento del piezo, y x', la deflexión del "cantilever" (ambas en nanómetros). Como la punta no penetra en la muestra, se tendrá que  $\Delta$ ' = x'. El sistema mide la deflexión del "cantilever" en voltios, que denominamos  $\mathbf{x}$ ' $\mathbf{v}$  y de la cual obtenemos la expresión  $\mathbf{x'}_{\mathbf{V}} = \boldsymbol{\beta} \boldsymbol{\Delta}'$ , donde  $\boldsymbol{\beta}$  es un coeficiente de ajuste que se llama sensibilidad del sistema. En estas curvas suele aparecer una gráfica a trozos ([9]); una primera parte constante, una segunda parte lineal ligeramente descendente y una tercera parte lineal ascendente de pendiente pronunciada. La primera parte carece de interés, pues la punta se mueve sin deflectarse, porque no aprecia ninguna fuerza. La segunda parte es una pequeña línea descendente. En este caso, la punta se ve atraída hacia la muestra porque entramos en el régimen de fuerzas atractivas. Si seguimos acercándonos, se generarán fuerzas de repulsión sobre el "cantilever". Esta es la tercera parte de la gráfica, de la cual podemos obtener **β**.

Hecho esto, se realizan mediciones en las muestras de estudio. A diferencia del caso anterior, ahora la punta penetra una distancia  $\delta$  cuando incide sobre la muestra, porque no es infinitamente dura. En este caso, el movimiento del piezo total,  $\Delta$ , es la suma de la deflexión del "cantilever" (en nm), **x**, más la penetración de la punta en la muestra:  $\Delta = \mathbf{x} + \delta$ . Si tuviéramos un mismo valor de deflexión para la muestra de referencia y la de estudio (es decir,  $\mathbf{x} = \mathbf{x}$ '), podríamos obtener la penetración despejando:  $\delta = \Delta - \mathbf{x} = \Delta - \Delta'$ . Es decir, la penetración sería la diferencia del movimiento del piezo entre la muestra de estudio y la de referencia cuando el "cantilever" está igual de deflectado en los

dos casos. Usando el ajuste, concluimos que  $\delta = \Delta - x_V / \beta$ .



Figura 8. Curva FD para A10

Esto es, la penetración es la diferencia entre el movimiento del piezo en la muestra y lo que se habría movido el piezo en el zafiro para la deflexión que se mide en ese punto de la muestra. Como el "cantilever" puede aproximarse por un muelle de constante elástica **k**, el "cantilever" ejerce una fuerza  $\mathbf{F}=\mathbf{k}\mathbf{x}_V/\boldsymbol{\beta}$ . En las FDCs se representa **F** en función de  $\boldsymbol{\delta}$  ([9]). En la Figura 8 se muestra una FDC realizada en A10.

Se repitió el procedimiento anterior para realizar FDCs en la muestra A1. Sin embargo, el comportamiento de la curva obtenida presentó diferencias notorias con respecto a la curva de la Figura 8. Los resultados de esas medidas mostraban que cuanta más fuerza se realizaba sobre A1, menos penetraba la punta en esta muestra. Teniendo en cuenta que los datos que recoge el AFM eran correctos, nos inclinamos a pensar que falla alguna de las hipótesis en las cuales se sustenta la realización de las FDCs. Dicho fallo ha de radicar en la conversión de los datos del AFM a la curva FD.



Figura 9. Medidas de dureza Vickers para la familia A.

La hipótesis que barajamos es que A1 es suficientemente dura en comparación con el zafiro de calibración. De este modo, la punta tampoco penetraría en la muestra A1, y lo que de alguna manera se estaría midiendo sería la deflexión del "cantilever" sobre A1, y no la penetración en la misma, pues la punta no es capaz de penetrar en A1 por tener una dureza comparable al zafiro de calibración.

Para confirmar tales sospechas, decidimos medir la dureza de las muestras mediante ensayos de indentación. En dichos ensayos (0.5 kgf aplicados durante 15 s) medimos la dureza Vickers de las muestras de la familia A. Los resultados de las medidas se muestran en la Figura 9. Se observa que la dureza de las muestras aumenta conforme disminuye el porcentaje de dopado. Recordamos que el diámetro medio de grano de A1 rondaba los 320 nm, y el diámetro medio de A10 era 350 nm. Por tanto, el hecho de disminuir el dopado de ZnO disminuye el tamaño de grano de la muestra; luego aumenta su dureza, como corrobora la Figura 9.

De todo este análisis se extrae lo siguiente: la curva FD en A10 (Figura 8) tiene sentido, mientras que las FDCs realizadas en A1 no lo tienen; además, existe un dopado crítico ( $x_c$ ) a partir del cual una muestra de ZrO<sub>2</sub>:  $x_c$ ZnO ya tiene una dureza comparable a la del zafiro de calibración. Este problema podría solventarse utilizando una muestra de calibración mucho más dura que el zafiro, por ejemplo, un disco de diamante.

#### 4. CONCLUSIONES.

En este trabajo se han fabricado muestras de ZrO<sub>2</sub>: x ZnO (x=  $\{1\%, 5\%, 10\%\}$ ), 99% ZrO<sub>2</sub>: 1% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 99% Zr(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1% Y<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Se ha realizado una caracterización de las propiedades ópticas de las mismas con PL y CL, de las propiedades estructurales con espectroscopía Raman y de la composición química con EDX. Se han obtenido imágenes de topografía de la superficie con SE y con AFM. La muestra C1 se fracturó durante el tratamiento térmico, pero las demás fueron bien sinterizadas. La familia A y S1 tienen estructura monoclínica. En todas las muestras aparecen bandas anchas de emisión asociadas a vacantes de oxígeno. En la serie A se observa una disminución del tamaño de grano y un aumento progresivo de la dureza según disminuye el porcentaje de ZnO. Es por ello por lo que únicamente se han podido realizar curvas FD con sentido físico en A10.

#### 5. REFERENCIAS.

- F. Zandiehnadem, R. A. Murray, and W. Y. Ching, "Electronic structures of three phases of zirconium oxide," Physica B, vol. 150, pp. 19–24, 1988.
- [2] P. Bansal, G. R. Chaudhary, and S. K. Mehta, "Comparative study of catalytic activity of ZrO2 nanoparticles for sonocatalytic and photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes," Chemical Engineering Journal, vol. 280, pp. 475–485, Nov. 2015.
- [3] R. Ariza, M. Dael, B. Sotillo, A. Urbieta, J. Solis, and P. Fernández, "Vapor-solid growth ZnO:ZrO2 micro and nanocomposites," Journal of Alloys and Compounds, vol. 877, Oct. 2021.
- [4] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology," Review of Scientific Instruments, vol. 78, no. 1, 2007.
- [5] M. Ishigame and T. Sakurai, "Temperature Dependence of the Raman Spectra of ZrO2," Journal of The American Ceramic Society, vol. 60, pp. 7–8, 1977.
- [6] V. G. Keramidas and W. B. White, "Raman Scattering Study of the Crystallization and Phase Transformations of ZrO2," J. Amer. Ceram. Sac, vol. 31, pp. 1238–1281, 1972.
- [7] D. Ciuparu, A. Ensuque, G. Shafeev, and F. Bozon-Verduraz, "Synthesis and apparent bandgap of nanophase zirconia," Journal of Materials Science Letters, vol. 19, pp. 931–933, 2000.
- [8] L. Grigorjeva et al., "Luminescence properties of ZnO nanocrystals and ceramics," IEEE Transactions on Nuclear Science, vol. 55, no. 3, pp. 1551–1555, 2008.
- [9] V. Navarro Paredes, A. Mascaraque, and O. Rodríguez de la Fuente, Estudio de las propiedades mecánicas de superficies de Au y TiO<sub>2</sub> mediante microscopía de fuerzas.

## ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN SOLDADURAS A TOPE DE ACERO DE ALTA RESISTENCIA MEDIANTE CELDAS MICROCAPILARES

Z. P. Shen, M. A. Arenas, J.J. de Damborenea

Departamento de Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad, CENIM-CSIC. Av. Gregorio del Amo, 8, 28040, Madrid, <u>zhupsl@gmail.com</u>

**Resumen:** Las plataformas marinas se sujetan al fondo marino por un sistema de amarre formado por cadenas de acero fabricadas con técnicas de soldadura a tope, que aseguran una unión perfecta y una zona afectada térmicamente (*ZAT*) mínima. En este trabajo se estudió el comportamiento frente a la corrosión de dos eslabones de acero grado R4: uno que presentó un ataque localizado en la ZAT tras 19 años de servicio en el mar del Norte y, otro de fabricación reciente. Se han usado técnicas micro-electroquímicas, concretamente celdas microcapilares de área 0,004 cm<sup>2</sup>, para analizar independientemente las regiones del eslabón: línea de soldadura, ZAT y material base (*M.B.*). La caracterización electroquímica no mostró diferencias estadísticamente significativas en la cinética de corrosión de las distintas zonas de los dos eslabones, mientras que la microestructura de la línea de soldadura del eslabón en servicio presentó menor contenido en carburos que las demás zonas evaluadas.

Palabras clave: acero, celda microcapilar, electroquímica, eslabón, material base, micro-electroquímica, línea de soldadura, zona afectada térmicamente.

## 1. INTRODUCCIÓN.

Las plataformas marinas u offshore han sufrido un gran desarrollo a partir de la mitad del siglo pasado permitiendo realizar extracciones a distancias y profundidades mayores [1], lo que ha originado el aumento de la producción y el almacenamiento de petróleo y gas en las mismas. El buen funcionamiento de estas plataformas depende del estado de los sistemas de amarre que van a asegurar el rendimiento de la plataforma, la seguridad y el cuidado del medio ambiente. Por ello, se tiene que evaluar la estabilidad de los materiales en los que están fabricados los sistemas de amarre para evitar pérdidas humanas y económicas.

## Celdas microcapilares (MCC)

Con el objetivo de estudiar el comportamiento frente a la corrosión en áreas de ensayo reducidas, como es el caso de la línea de soldadura en eslabones soldados a tope, se pueden emplear lo que se conoce como técnicas microelectroquímicas. Entre ellas, destaca las celdas microcapilares (MCC). Las MCC son celdas electroquímicas de tres electrodos donde el área del electrodo de trabajo (material objeto de estudio) es de tamaño reducido (del orden de los cientos de micrómetros) y el electrolito es suministrado a la punta de un capilar aislante, como se muestra en la Figura 1 [2].



**Figura 1.** Celda microcapilar (MCC) de (**a**) tipo junta de goma "rubber gasket" y (**b**) tipo menisco [2].

## 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.

#### Descripción de las muestras

• Eslabón R4-19 años: Acero de alta resistencia de grado R4 procesado con soldadura a tope. Tras 19 años de servicio en el mar del Norte se observó un ataque localizado de tipo arado en la ZAT (figura 2a). En el corte transversal de la sección 3 (figura 2b) se puede observar con mayor detalle la línea de soldadura-1, la ZAT-2 y el M.B.-3, respectivamente.

• Eslabón R4-nuevo: Acero de alta resistencia de grado R4 de fabricación reciente y procesado con técnica de soldadura a tope optimizada que permitió reducir el tamaño de la ZAT.



**Figura 2.** (a) Imagen macroscópica del eslabón R4-19 años cortado en cinco secciones y del proceso de preparación de las muestras para su caracterización electroquímica. (b) Micrografía del corte transversal de la sección 3 mostrando la microestructura de las diferentes zonas, línea de soldadura (1,) ZAT (2) y MB (3).

#### Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó para estudiar la estabilidad termodinámica y cinética de los materiales en el medio de interés. Se realizaron ensayos de curvas de polarización potenciodinámicas, evolución del potencial a circuito abierto (OCP) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) aplicando técnicas macro- y micro-electroquímicas. En todos los casos el medio agresivo fue una disolución salina de NaCl 3,5 % wt., y los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, en condiciones aireadas y por triplicado.

Previo a los estudios electroquímicos, las muestras, tomadas cerca de la línea de soldadura, se embutieron en baquelita, y se desbastaron con lijas de SiC de diferente grano y pulieron a espejo a 3  $\mu$ m (figura 2a). Por último, se realizó un ataque con reactivo Vilella para revelar la línea de soldadura y la ZAT.

Los ensayos micro-elecroquímicos se llevaron a cabo en las tres zonas de interés de ambos eslabones. Para ello, se ensambló la MCC con puntas de micropipetas para realizar el estudio electroquímico en áreas reducidas, permitiendo estudiar cada una de las zonas del material de forma independiente. Se escogieron cuatro puntas diferentes (figura 3), siendo la punta azul de 1000  $\mu$ L, con un área de 0,004 cm<sup>2</sup> (figura 3d) la más adecuada para llevar a cabo el estudio, ya que por la geometría estrecha del resto de puntas se producía acumulación de óxidos durante el ensayo.



**Figura 3.** Puntas de micropipetas de 10  $\mu$ L (a) tipo Gilson 0,001 cm<sup>2</sup> (Ø 330,161  $\mu$ m) y (b) tipo Eppendorf 0,001 cm<sup>2</sup> (Ø 410,876  $\mu$ m), de 200  $\mu$ L (c) 0,002 cm<sup>2</sup> (Ø 505,603  $\mu$ m) y 1000  $\mu$ L (d) 0,004 cm<sup>2</sup> (Ø 741,762  $\mu$ m) con sus respectivas áreas y diámetros determinados mediante estereoscopio. (e) celda microcapilar (MCC).



**Figura 4.** (a) Montaje experimental del sistema para ensayos micro-electroquímicos y (b) detalle de la punta con el electrodo de trabajo.

Los ensayos macro-electroquímicos se realizaron para estudiar el comportamiento frente a la corrosión únicamente del M.B. de ambos eslabones, de modo que en todos los casos el área de ensayo fue de 0,5 cm<sup>2</sup>. En este caso, también se emplea una celda de tres electrodos como en los ensayos micro-electroquímicos (figure 4). Para ambos tipos de ensayo, se ha empleado un electrodo de referencia de Ag/AgCl KCl 3M, un contraelectrodo de hilo de platino y el material objeto de estudio como electrodo de trabajo.

El registro de las curvas de polarización se realizó mediante un barrido lineal de potencial desde -0,3 V hasta +0,3 V vs. OCP a una velocidad de 0,17 mV/s. Para el registro de la evolución del OCP vs. t se realizaron ensayos de duraciones superiores a las 72 h tomando un dato cada 180 s. Los ensayos se realizaron en modo potenciostático vs. OCP en el intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz, tomando 10 ptos/dec., e imponiendo una señal sinusoidal con una amplitud de 5 mV.

#### Caracterización microestructural y composicional

La caracterización microestructural de las muestras se llevó a cabo mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM). Mientras que para la caracterización composicional se ha empleado la espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### Caracterización electroquímica. Curva de polarización

Las curvas de polarización registradas (figura 5 y figura 6) mostraron, en todos los casos, la aparición de un tramo anódico que está controlado por activación y una rama catódica controlada por difusión. Por tanto, el proceso corrosivo viene determinado por la velocidad a la que el reactivo catódico ( $O_2$ ) alcanza la superficie del metal al trabajar en condiciones de aireación. A continuación, se muestra la reacción anódica (1), catódica (2) y la reacción global (3) del proceso electroquímico.

$$2 \operatorname{Fe} \to 2 \operatorname{Fe}^{2+} + 4 \operatorname{e}^{-} \tag{1}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$$
 (2)

$$2 \text{ Fe} + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Fe}^{2+} + 4 \text{ OH}^-$$
(3)

Las curvas de polarización, de las tres zonas de interés registradas mediante la técnica micro-electroquímica en los eslabones R4-19 años (figura 5a) y R4-nuevo (figura 5b), mostraron que ambos eslabones presentan propiedades cinéticas (densidad de corrosión,  $i_{corr}$ ) y termodinámicas (potencial de corrosión,  $E_{corr}$ ) similares.



**Figura 5.** Curvas de polarización registradas mediante micro-electroquímica en los eslabones (a) R4-19 años y (b) R4-nuevo.

Los resultados de los ensayos macro-electroquímicos mostraron que no existen diferencias significativas entre ambos eslabones (figura 6a y figura 6b).



**Figura 6.** Curvas de polarización registradas mediante macro-electroquímica en los eslabones (a) R4-19 años y (b) R4-nuevo.

Comparando los resultados macro- ( $E_{corr}$ =+0,708 V vs. Ag/AgCl KCl 3M; i<sub>corr</sub>=9,43·10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>) y microelectroquímicos ( $E_{corr}$  +0,695 V vs. Ag/AgCl KCl 3M; i<sub>corr</sub>=1,38·10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>) obtenidos con la bibliografía, se concluye que son similares a los publicados en [3].

#### Caracterización electroquímica. Evolución del OCP

El estudio termodinámico de ambos eslabones, eslabón R4-19 años (figura 7a) y R4-nuevo (figura 7b), se realizó mediante la evolución del OCP con el tiempo usando una celda convencional macro y una MCC.



**Figura 7.** Evolución de OCP vs. t, de las diferentes zonas usando una celada macro para el material base (M.B) y una MCC, en los eslabones (a) R4-19 años y (b) R4-nuevo.

Se observó que la ZAT es la zona más activa termodinámicamente en ambos eslabones. No obstante, las diferencias existentes entre zonas no superan los 50 mV en ambos eslabones, por lo que, no cabría esperar que en una zona se desarrollase el proceso corrosivo de manera preferencial. En la bibliografía se recogen valores de OCP de unos -0,740 V vs. Ag/AgCl KCl 3M [4] para el M.B., lo que son ligeramente más negativos que los encontrados en el presente trabajo (aproximadamente - 0,670 V vs. Ag/AgCl KCl 3M).

#### Caracterización electroquímica. EIS

Los diagramas de Nyquist de los eslabones R4-19 años (figura 8a) y R4-nuevo (figura 8c) presentaron dos constantes de tiempo, una a altas-medias frecuencias que se manifiesta como un semicírculo deprimido con valores de - $Z_{imag}$  por encima de cero y otra en el rango de las bajas frecuencias en forma de un bucle inductivo (fenómenos de adsorción). El eslabón R4-19 años mostró la misma respuesta en todas las zonas analizadas, con una resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) de ~1500 ohm cm<sup>2</sup>. El máximo del ángulo en el diagrama de Bode (figura 8b) asociado a este semicírculo (a altas-medias frecuencias) presenta un valor de 70°. En cuanto al

eslabón R4-nuevo, la ZAT presenta mayor  $R_{ct}$ , ~2300 ohm cm<sup>2</sup> que las otras zonas, en las que se observan semicírculos más deprimidos en los diagramas de Nyquist. En este eslabón, el ángulo del máximo también se sitúa a 70° en el diagrama de Bode (figura 8d).



**Figura 8.** Espectros EIS obtenidos aplicando técnicas macro- y micro-electroquímicas. Diagrama de (a) Nyquist y (b) Bode de las diferentes zonas del eslabón R4-19 años. Diagrama de (c) Nyquist y (d) Bode de las diferentes zonas del eslabón R4-nuevo.

En base a los resultados obtenidos se propusieron dos circuitos equivalentes (figura 9a y figura 9b) para simular el comportamiento del sistema con el software ZView.



**Figura 9.** Circuitos equivalentes con (a) elemento de fase constante (CPE) y (b) elemento inductivo (L), para la simulación de la parte inductiva.

A partir de las simulaciones se determinó que, si se emplea un CPE para describir el comportamiento inductivo, observado en los ensayos EIS, la resistencia R3 ha de ser negativa. Por otro lado, si se emplea un elemento inductivo L el valor de la resistencia R3 es positivo. Las simulaciones concluyeron que el circuito equivalente con el elemento inductivo L se ajusta mejor a los resultados experimentales.

#### Caracterización microestructural. Microscopía óptica y SEM

Los eslabones estudiados presentan una microestructura de martensita revenida. Mediante microscopía óptica se pudo observar la presencia de placas de ferrita y una dispersión de cementita (partículas blanquecinas) en el M.B. del R4-19 años (figura 10a). Mientras que la soldadura (figura 10b) presenta una microestructura más refinada, a diferencia de la ZAT (figura 10b) que presenta un carácter más acicular.

En el R4-nuevo no se pudo diferenciar el M.B. (figura 10c) de la ZAT y la soldadura (figura 10d) debido a que la técnica de soldadura a tope se ha optimizado.



**Figura 10.** Micrografías ópticas de la microestructura del (a) material base (M.B.), (b) la soldadura y ZAT del eslabón R4-19 años y microestructura del (c) material base, y (d) la soldadura y ZAT del eslabón R4-nuevo.



**Figura 11.** Imágenes SEM del (a) y (b) material base (M. B.), (c) y (d) línea soldadura (Weld) y (e) y (f) de la ZAT del eslabón R4-19 años con aumentos de 5,00 y 30,00 k.



**Figura 12.** Imágenes de la microestructura del (a) y (b) material base (M. B.) y la (c) y (d) soldadura (Weld) del eslabón R4-nuevo con aumentos de 5,00 y 10,00 k.

En las micrografías SEM, de las tres zonas del eslabón R4-19 años a diferentes magnificaciones (figura 11), se pudo observar que dependiendo de la zona existe diferente concentración de carburos (cementita) (partículas blanquecinas), determinando que en el M.B. y la ZAT presenta mayor contenido que en la soldadura.

En cuanto al R4-nuevo (figura 12) no se pudo determinar la posición de la ZAT y, por tanto, su estudio por SEM no se llevó a cabo. El M.B. y la soldadura presentan una distribución homogénea de cementita.

#### Caracterización composicional. LIBS

Se ha estudiado la composición de las tres zonas de ambos eslabones mediante LIBS (figura 13), con el objetivo de relacionar el posible ataque preferencial del R4-19 años con diferencias en el contenido en carbono en las distintas zonas. Sin embargo, la línea espectral más intensa del carbono (C I) (247,86 nm), se encuentra solapada con la línea espectral del hierro y, al ser éste el elemento mayoritario no fue posible confirmar la existencia de una diferencia en el contenido en carbono.



**Figura 13.** Espectros LIBS de las diferentes zonas de los eslabones (a) R4-19 años y (b) R4-nuevo.

#### 4. CONCLUSIONES.

• El uso de la MCC permite estudiar de forma individual el comportamiento electroquímico en áreas reducidas.

• Los resultados obtenidos revelan que ambos eslabones presentan una cinética de corrosión y una termodinámica similares, no habiendo tampoco diferencias entre las distintas zonas.

• Los resultados EIS muestran la existencia de procesos de adsorción de especies a frecuencias bajas.

 Para disminuir el tamaño de las puntas utilizadas en la MCC sería necesario trabajar en condiciones de flujo para evitar la acumulación de productos de corrosión en las puntas, siendo ésta una futura línea de investigación.

#### **5. REFERENCIAS**

[1]: Chakrabarti, S., et. al. "Historical Development of Offshore Structures", Ed. Elsevier, 2005.

[2]: Ohtsuka T., et. al. "Micro-electrochemical Approach for Corrosion Study", Ed. SpringerBriefs in Molecular Science, 2018.

[3]: Kavipriya K., et. al. "The Inhibitive Effect of DTPMP on The Corrosion of Carbon Steel in Sea Water", Ed. Eur. Chem. Bull., 2013.

[4]: Escalante-Pérez M. E., et. al. "Effect of the Depth of the Solution Layer on the Atmospheric Corrosion of Carbon Steel", Ed. Int. J. Electrochem. Sci., 2015.

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

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

<sup>1</sup>Centro y dirección 1, antper@unizere.es <sup>2</sup>Centro y dirección 2

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

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

## 1. EXTENSIÓN.

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

#### 2. FORMATO GENERAL.

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

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

#### 3. TITULO.

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

#### 4.- AUTORES.

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

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

#### 5.- RESUMEN.

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

#### 6.- ENCABEZADOS.

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

#### 7.- ECUACIONES Y FÓRMULAS.

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

#### 8.- FIGURAS Y TABLAS.

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

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

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

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

Tabla 1. Composición química de los aceros.

#### 9.- REFERENCIAS

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

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

## SCIENTIFIC JOURNAL "MATERIAL-ES" GUIDELINES FOR PRESENTATION

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

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

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

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

#### 1. EXTENSION.

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

#### 2. GENERAL FORMAT.

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

Main text formatted in Times New Roman font size 10.

#### 3. TITLE.

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

#### 4. AUTHORS.

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

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

#### 5. SUMMARY.

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

#### 6. HEADINGS.

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

#### 7. EQUATIONS AND FORMULAS.

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

#### **8.FIGURES AND TABLES.**

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

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

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

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

 Table 1. Chemical composition of steels.

#### 9.REFERENCES.

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

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