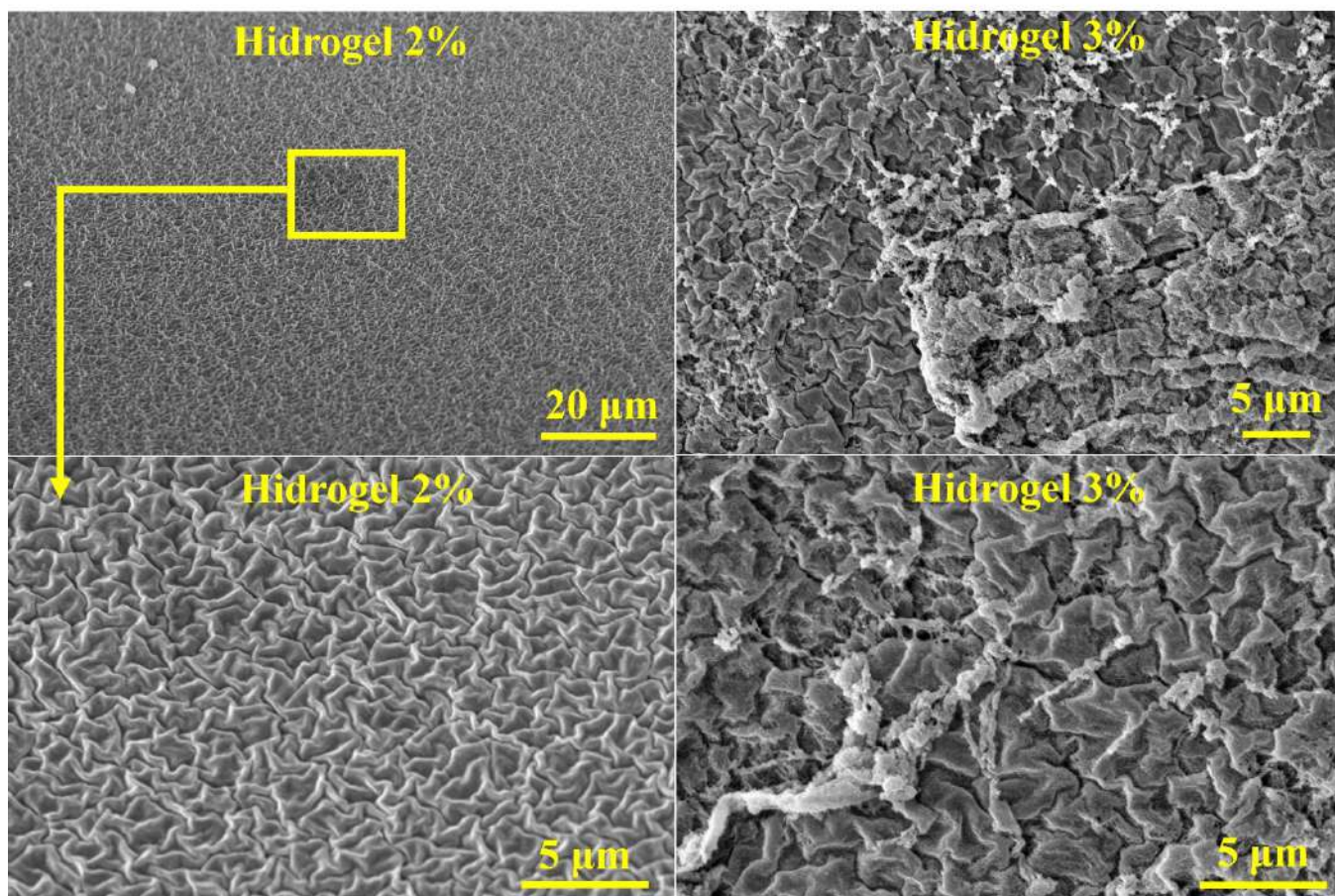


Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES



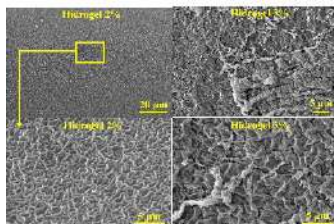


Imagen de Portada:

Micrografías SEM de geles preparados a concentraciones de 2% (arriba) y 3% (abajo) a dos magnificaciones diferentes.

“Estudio de infiltración de gelatina tipo A en piezas de titanio poroso”

H. Mehdi-Sefiani; V.M. Perez-Puyana; E. Chicardi

Editor

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

Secretaría

Anna Muesmann. *SOCIEMAT. Madrid. España.*

Junta Directiva de SOCIEMAT

Presidente:

Juan José de Damborenea González

Vicepresidente:

Rodrigo Moreno Botella

Secretaria:

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

Tesorera:

Anna M^a Muesmann Torres

Vocales:

M^a Victoria Biezma Moraleda

Jordi Díaz Marcos

Teresa Guraya Díez

Marta Mohedano Sánchez

Jon Molina Aldareguia

Sergio Ignacio Molina Rubio

Alberto Palmero Acebedo

Jose Ygnacio Pastor Caño

Gloria Pena Uris

Daniel Sola Martínez

URL: <http://sociemat.es>

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

Tel.: 618 170 493

Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT

Entidad inscrita en el R^o Nacional de Asociaciones del

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

ÍNDICE

ARTÍCULOS

Trabajos presentados al Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Grado en ingeniería en Materiales 2022 (y II)

Estudio de la recristalización de aleaciones de Al y Al-Mg; evaluación de las propiedades mecánicas y análisis cristalográfico D. Bartumeus; M.D. Abad	17
Estudio del reciclado termo-mecánico de resinas termoestables con aductos Diels-Alder B. Rico	21
Estudio de infiltración de gelatina tipo A en piezas de titanio poroso H. Mehdi-Sefiani; V.M. Perez-Puyana; E. Chicardi	25
Evaluación y puesta a punto de superficies obtenidas mediante modelado por deposición fundida (FDM) con rendimiento óptimo de desmoldeo para la fabricación de espuma de poliuretano (PUR) J. Gómez; G. Guerrero; Ó. Rodríguez	29

Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

VOLUMEN 7

Nº 2

ABRIL-JUNIO 2023

MADRID

ISSN 2530-6405

EDITORIAL

En este segundo número del volumen nº 7 de la revista Material-ES, correspondiente al periodo abril-junio de 2023, publicamos la segunda tanda de trabajos presentados por los jóvenes investigadores al Premio SOCIEMAT Fundación Caja de Ingenieros al Mejor Trabajo de Fin de Grado en Ingeniería en el área de Materiales en su edición de 2022. Desde aquí damos las gracias a todos los participantes por la gran calidad de sus trabajos y su entusiasmo y animamos nuevamente a los estudiantes del área a seguir presentando sus trabajos y a continuar con sus líneas de trabajo.

Tras el éxito del proyecto Materland, en el que la participación de un número elevado de grupos e investigadores permitió el desarrollo de una cantidad inmensa de material divulgativo, jornadas, conferencias, seminarios, etc., SOCIEMAT volvió a solicitar una nueva acción a la FECYT para dar continuidad a estas actividades y seguir potenciando la colaboración en aspectos de divulgación y difusión en materiales entre los distintos grupos nacionales. Nos complace informaros de que el proyecto, liderado de nuevo por la Profesora Gloria Rodríguez Donoso, ha sido aceptado con una excelente valoración y esperamos tener entre todos una ingente cantidad de resultados para presentar en el próximo congreso MATERDIVULGA2024.

Este año se celebra el congreso EUROMAT2023 en Frankfurt. Os animamos a participar ya que este es el congreso fomentado por FEMS y pretende dar voz a todas las sociedades europeas que forman parte de dicha asociación, incluida SOCIEMAT. Además, os recordamos 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. Desde FEMS estamos haciendo un gran esfuerzo por apoyar esta nuestra revista y para ello esperamos que desde el propio congreso EUROMAT se promueva el envío de trabajos, como indica el sondeo realizado entre autores y organizadores de los simposios. Os animamos, por tanto, a presentar vuestros trabajos en el European Journal of Materials para que podamos alcanzar lo antes posible los índices de calidad que deseamos.

ESTUDIO DE LA RECRISTALIZACIÓN DE ALEACIONES DE Al y Al-Mg; EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO

D. Bartumeus, M.D. Abad

IQS School of Engineering - Universidad Ramon Llull, Barcelona
danielbartumeusv@iqs.url.edu, manuel.abad@iqs.url.edu

Resumen: Este trabajo investiga la recristalización de diferentes aleaciones de aluminio; Al 1050 (serie 1xxx), 5754 y 5083 (serie 5xxx). Estas dos últimas aleaciones contienen Mg como principal elemento aleante en distinta proporción. Para ello, se realizan tratamientos térmicos entre 100 y 550°C durante 1, 2 y 12 h. Se utiliza la difracción de rayos X para el estudio de las fases cristalinas y se llevan a cabo ensayos mecánicos, ensayos de tensión-deformación y de dureza Vickers. Tras el análisis de los resultados se pudo comprobar cómo la aleación Al 1050 recristaliza alrededor de los 200-300°C, apareciendo nuevos granos en diferente orientación cristalográfica que las muestras prístinas. Las aleaciones Al-Mg, sin embargo, no ven modificadas sus propiedades mecánicas en gran medida hasta los 400-500°C. Es a partir de los 500°C donde se empieza a apreciar la formación de óxidos de magnesio que pueden ir en detrimento de las propiedades mecánicas.

Palabras clave: Recristalización, resistencia a la tracción (σ), deformación (ϵ), dureza Vickers, difracción de rayos X

1. INTRODUCCIÓN.

El aluminio es el material metálico no ferroso más utilizado por la industria metalmeccánica en todo el mundo [1]. El aluminio y sus aleaciones son materiales metálicos con estructura cúbica centrada en las caras (FCC), con alta ductilidad y baja temperatura de fusión (~660°C). Debido a su alta relación resistencia/peso y capacidad de conformación [2,3], las aleaciones de aluminio son ampliamente utilizadas en la fabricación estructural, principalmente en sustitución del acero en multitud de industrias especializadas (aeroespacial, naval, automovilística, etc.).

Los aluminios de la serie 5xxx son principalmente aleaciones de Al y Mg endurecidas por dos mecanismos; solución sólida y deformación [4,5]. Estas aleaciones se utilizan generalmente en construcción naval y en recipientes de almacenamiento. Su contenido en magnesio no supera 5% en peso y su presencia en solución sólida permite un aumento apreciable de la resistencia a la tracción (entre 150 y 250 MPa), conservando una aceptable ductilidad próxima al 25%.

La recristalización es un proceso que implica el calentamiento de un material a una temperatura específica y el posterior enfriamiento controlado para producir un cambio en la estructura cristalina del material. En el caso de las aleaciones de aluminio, la recristalización se utiliza a menudo para mejorar sus propiedades mecánicas y eléctricas.

El objetivo de este trabajo consiste en investigar la recristalización de los Al 1050 (serie 1xxx), 5754 y 5083 (serie 5xxx) mediante el análisis de las propiedades mecánicas y el estudio cristalográfico de las fases cristalinas mediante difracción de rayos X (DRX). Para ello, se tratan térmicamente probetas de aluminio de las tres aleaciones bajo diferentes

temperaturas y tiempos y se llevan a cabo ensayos de tracción para obtener diagramas de tensión-deformación, la resistencia máxima a la tracción y la deformación en la fractura; ensayos de dureza para medir la resistencia a la deformación plástica en la base y en la punta de las probetas; y análisis mediante difracción de rayos X para identificar el patrón que más se ajusta a las muestras y distinguir los granos orientados en una dirección cristalográfica particular.

2. TRABAJO EXPERIMENTAL.

Se han seleccionado las aleaciones de Al 1050, 5754 y 5083, cuya composición elemental se muestra en la Tabla 1. Se han sometido tres probetas de cada tipo de aleación a tratamientos térmicos de entre 100 y 500°C durante 1, 2 y 12 h para realizar el estudio de las propiedades mecánicas, y hasta 550°C para el análisis cristalográfico.

Tabla 1. Composición química de las aleaciones estudiadas en porcentaje atómico.

	Elemento [%]											
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Bi	Mn+Cr	Otros	Al
Al 1050	0,25	0,4	0,05	0,05	0,05	-	0,07	0,05	-	-	0,03	99,5
Al 5754	0,4	0,4	0,1	0,5	2,6-3,6	0,3	0,2	0,15	-	0,1-0,6	0,15	Resto
Al 5083	0,4	0,4	0,1	0,4-1	4-4,9	0,05-0,25	0,25	0,15	-	-	0,15	Resto

En primer lugar, se ha obtenido el diagrama de tensión-deformación de las probetas mediante ensayos de tracción (ISO-6892-1:2009) en una máquina universal de ensayos a tracción MTS Insight 100SL. Tras estirar las probetas, se han cortado en una cortadora Struers Discotom 2 con el fin de separar la base de la pieza (zona no estirada) y las puntas de las probetas (zona estirada o deformada) para su posterior estudio. A continuación, se han calculado los valores de dureza (ISO-6507-1:2018) en las piezas cortadas de las

probetas, tanto con y sin deformación, mediante un Durómetro Centaur.

Finalmente, se ha llevado a cabo un análisis mediante difracción de rayos X con el fin de obtener información cristalográfica tras cada calentamiento. Dicho análisis se ha realizado en un equipo Panalytical Empyrean con un detector PIXcel Medipix 3 utilizando una fuente de radiación Cu-K α en la configuración de Bragg-Brentano. Además, se ha empleado el software Highscore Plus y las bases de datos JCPDS-International Centre for Diffraction Data (ICDD) para la correcta identificación de las fases cristalinas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Resistencia máxima a la tracción y deformación en la fractura.

En la Figura 1 se representan las curvas obtenidas de tensión-deformación para las piezas calentadas durante 12 h a diferentes temperaturas (a modo de ejemplo). En términos generales, el Al 1050 es la aleación donde se aprecian mayores variaciones en sus curvas tras someterlo a diferentes temperaturas.

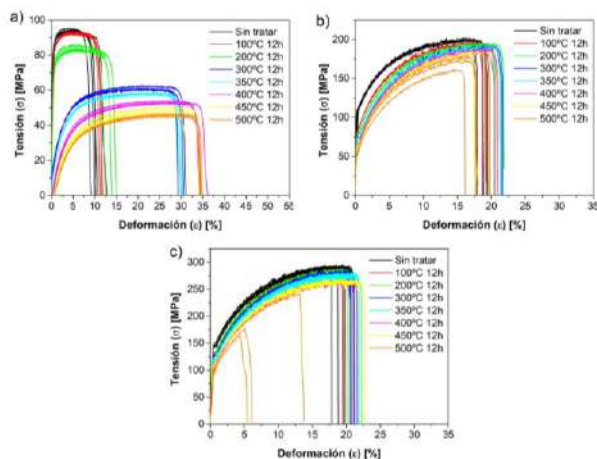


Figura 1. Diagramas de tensión-deformación tras 12 h de calentamiento de los Al a) 1050, b) 5754 y c) 5083.

A partir de las curvas de tensión-deformación de todas las muestras se ha calculado la resistencia máxima a la tracción y la deformación en el punto de rotura y se han representado en la Figura 2 y Figura 3, respectivamente. Comparando los valores de las probetas prístinas, se puede observar que el Al 5083 presenta una mayor resistencia a la deformación alrededor de 285 MPa, seguido del Al 5754 con 200 MPa y, por último, el Al 1050 con 105 MPa. Los resultados de las probetas calentadas 1 y 2 h son prácticamente idénticos entre sí, mientras que las calentadas 12 h presentan una menor resistencia a la tracción en todos los casos. Se puede concluir que el tiempo de calentamiento influye en las propiedades mecánicas, aunque en menor medida que la temperatura.

En el Al 1050 se observa una gran caída en la resistencia máxima conforme se aumenta la temperatura, especialmente a partir de 300°C. El Al 5754 presenta cierta bajada en los valores de resistencia máxima, aunque sin gran variación entre ellos, siendo la

pérdida máxima de tan solo 30 MPa. El Al 5083 apenas presenta diferencias en los valores hasta los 400–450 °C.

Analizando los datos de la deformación en la fractura de la Figura 3 se puede observar que el Al 1050 presenta un gran aumento en la ductilidad con la temperatura, especialmente a partir de 300°C. Por otro lado, las aleaciones Al-Mg apenas varían con la temperatura hasta 450°C, donde se produce una notable disminución.

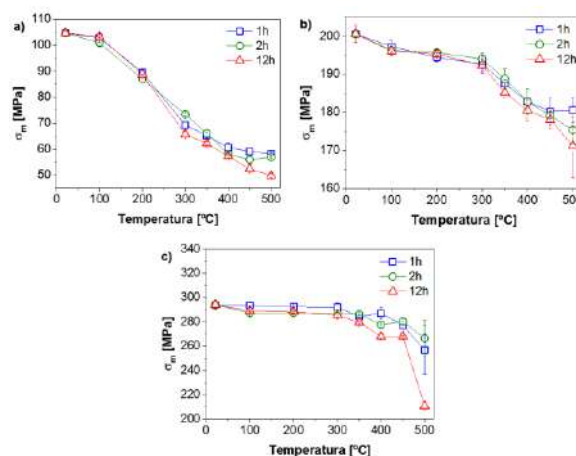


Figura 2. Resistencia máxima a la tracción de los Al a) 1050, b) 5754 y c) 5083.

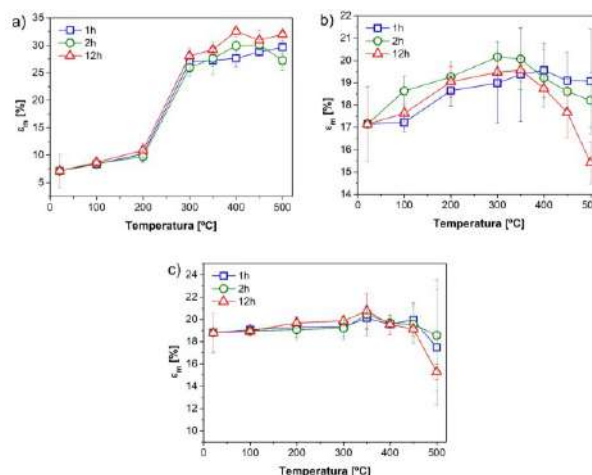


Figura 3. Deformación en la fractura de los Al a) 1050, b) 5754 y c) 5083.

3.2. Dureza Vickers (zona sin deformación).

Se han medido las durezas en las bases de la probetas o zonas sin deformar y se han representado en la Figura 4. Se puede observar una disminución de la dureza con la temperatura para todas las muestras. También se puede apreciar la similitud con la tendencia obtenida en los valores de resistencia máxima a la tracción, donde la dureza del Al 1050 cae más de un 50% a partir de 300°C y donde se produce una pequeña pérdida de dureza para ambas aleaciones Al-Mg.

En la Figura 4e se muestra la correlación entre la resistencia máxima y la dureza para cada aleación y tratamiento térmico. El Al 5083 arroja los mayores valores, el Al 5754 valores intermedios y el Al 1050 los menores valores separados en dos grupos (tras el calentamiento a 300°C).

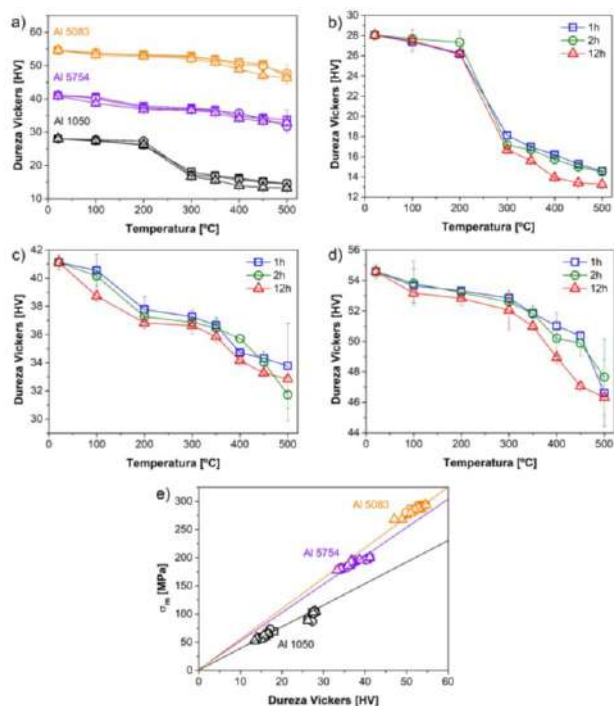


Figura 4. Dureza Vickers en la base de la probeta de a) todos los aluminios, b) del Al 1050, c) 5754 y d) 5083 (\square 1h, \circ 2h, Δ 12 h) y e) relación de la resistencia máxima y la dureza de las probetas.

3.3. Incremento de dureza Vickers entre la base y la punta de la probeta.

En los ensayos de tracción, la parte central de la probeta se deforma plásticamente generando un endurecimiento del material, conocido como acritud. Se han medido los valores de dureza obtenidos en la parte central de las probetas tras su deformación para todas las muestras. En la Figura 5 se representan los valores de dureza de las muestras con y sin deformación en las muestras calentadas durante 12 h (a modo de ejemplo). Los valores de dureza en la punta de la probeta obtenidos son superiores a los medidos en la base de la probeta en todos los casos. No se observan grandes diferencias en el Al 1050 hasta los 300°C, dado que las probetas apenas se han deformado antes de rotura ($\sim 10\%$), y, por tanto, apenas hubo acritud. Las aleaciones Al-Mg han mostrado siempre mayores valores en las zonas deformadas, siendo el aumento respecto a la base menor a partir de 400°C para el Al 5754 y 500°C para el Al 5083.

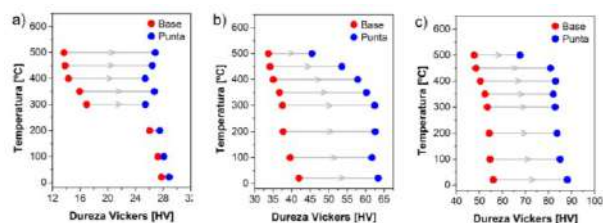


Figura 5. Dureza de la base y la punta de las probetas tras 12 h de calentamiento del Al a) 1050, b) 5754 y c) 5083.

3.4. Difracción de rayos X.

Se han analizado las muestras mediante DRX entre 30 y 80° 2θ . En la Figura 6 se muestran los difractogramas obtenidos para las probetas sin tratar y tratadas tras 12 h de calentamiento hasta 550°C.

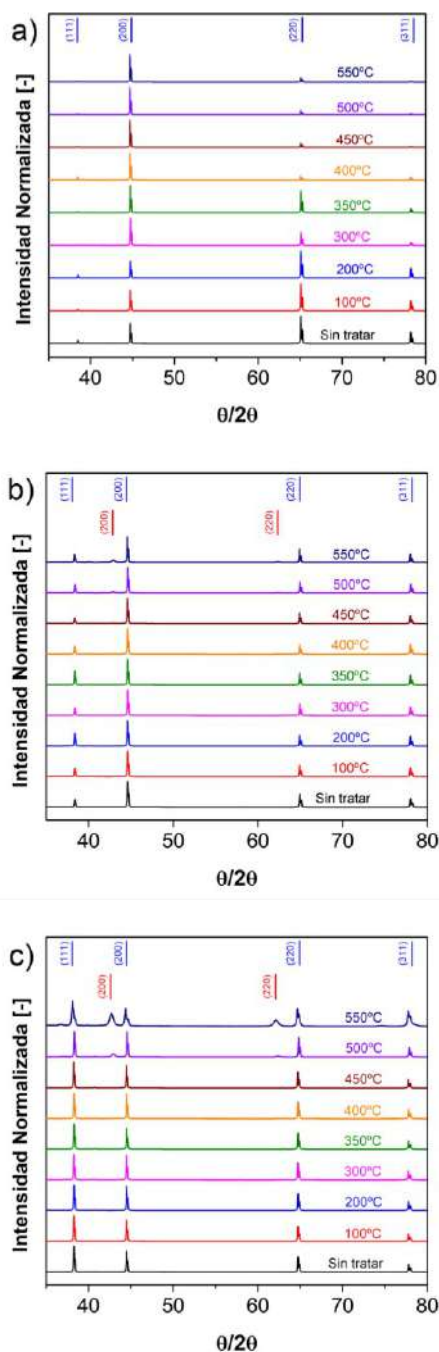


Figura 6. Difractogramas tras 12 h de calentamiento del Al a) 1050, b) 5754 y c) 5083. Los índices de Miller y sus posiciones para el Al 00-002-1109 y para el MgO 04-016-2776 se han representado en azul y rojo, respectivamente.

El análisis de los difractogramas obtenidos permitió la identificación del patrón de aluminio (JCDPS card 00-002-1109). El pico obtenido a 38,6° se asocia al plano cristalográfico (111), el de 44,8° al (200), el de 65,2° a (220) y, por último, el de 78,3° al (311). En los difractogramas de las aleaciones Al-Mg se puede

observar la aparición de nuevos picos a 500°C en torno a 42,8° y 62,1°. Estos picos se han identificado con los planos cristalográficos (200) y (220) de MgO (JCDPS card 04-016-2776). Estos nuevos picos son apreciables en los difractogramas a partir de 500°C debido a la formación de MgO. Además, su intensidad es mayor en la muestra Al 5083 que en la de Al 5754, y cuanto mayor es la temperatura y el tiempo de calentamiento, probablemente por la mayor cantidad de Mg en la muestra.

El índice de textura permite determinar la dirección $[h, k \text{ y } l]$ o plano $(h, k \text{ y } l)$ cristalográfico en la que se orientan principalmente los granos cristalinos [6]. El índice de textura para las muestras tras calentamiento de 12 h se ha representado en la Figura 7. El Al 1050 sin tratar presenta granos orientados principalmente en el plano cristalográfico (220). El Al 5747 sin tratar presenta una mayor orientación en el plano (200). El Al 5083 sin tratar muestra orientaciones preferenciales muy semejantes en los planos (111) y (220).

Al analizar las muestras tras los calentamientos se puede apreciar cómo el Al 1050 muestra un cambio de textura alrededor de 300°C con un cambio de tendencia a la orientación (200). Este cambio se ve reflejado cada vez más conforme aumenta la temperatura. En los Al 5754 y 5083 no se observan cambios en las orientaciones preferenciales, solamente la aparición de óxidos de Mg. Durante la recrystalización se forman núcleos de nuevos granos que reemplazan los granos ya existentes del material deformado. Tras ello, tiene lugar el crecimiento de los granos en unas direcciones o planos cristalográficos determinados que pueden o no diferir de las orientaciones presentes inicialmente en el material, como puede observarse en el Al 1050.

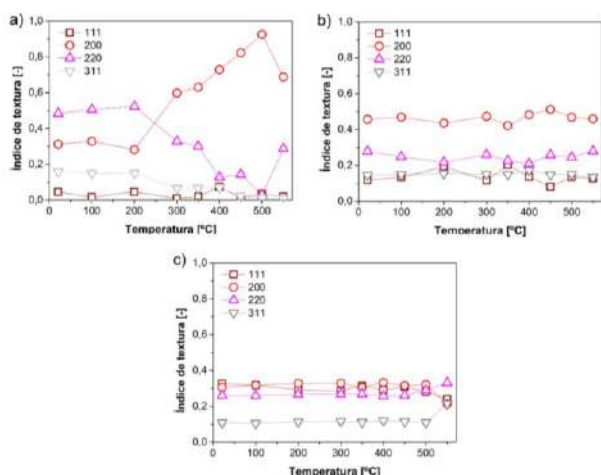


Figura 7. Índice de textura tras 12 de calentamiento en el Al a) 1050, b) 5754 y c) 5083.

4. CONCLUSIONES.

Se ha realizado un estudio sobre la recrystalización de diferentes aleaciones de aluminio bajo determinadas condiciones atendiendo a las propiedades mecánicas y las fases cristalográficas reveladas por DRX.

Las curvas de tensión-deformación indican una disminución de la tensión máxima y un aumento en la

deformación para la muestra de Al 1050 con la temperatura y el tiempo. Tales cambios no se observan en las muestras de Al-Mg. Para el Al 1050, los mayores cambios en las propiedades mecánicas se producen en el rango de 200 a 300°C.

La dureza muestra una tendencia acorde a la resistencia máxima con una gran bajada para el Al 1050 en torno a 200-300°C. El Al 5083 presenta una mayor resistencia a la tracción y dureza y una menor ductilidad que el Al 5754, que a su vez presenta una mayor resistencia a la tracción y dureza y una menor ductilidad que el Al 1050. Las medidas de dureza en la parte estirada de las probetas evidencian el aumento de dureza por deformación plástica en todas las muestras, siendo menor el aumento de dureza en las aleaciones Al-Mg calentadas por encima de 400°C.

El análisis cristalográfico mediante DRX muestra las orientaciones preferenciales para las diferentes muestras. En el caso del Al 1050 se observa un cambio de orientación cristalográfica preferente a partir de 200°C. En el caso de las muestras Al-Mg no se observa un cambio en el índice de textura, pero sí la formación de MgO, especialmente en el Al 5083 el cual presenta un mayor aporte de Mg.

5. REFERENCIAS.

- [1] Davis, J. R., "Aluminum and Aluminum Alloys book. ASM specialty handbook", Ed. ASM International, 1993.
- [2] Totten, G. E., Mackenzie, D. S., "Handbook of aluminum vol. 1: Physical Metallurgy and Processes", CRC Press, 2003
- [3] Schweitzer, P. A., "Metallic Materials: Physical, Mechanical, and Corrosion Properties", CRC Press, 2003.
- [4] Zander, J., Sandström, R.S., "Modelling technological properties of commercial wrought aluminum alloys", Materials & Design, 30, 3752-3759, 2009.
- [5] Unfried-Silgado, J., López del Río, J., Machuca Vargas, D., Pérez Caicedo, E., Zambrano Pinedo, C., Niebles Núñez, E.E., "Efectos de la aplicación de tratamientos térmicos sobre el tamaño de grano y la dureza de aleaciones de aluminio AA5083-H116", Revista Materia V22 N01, 2017
- [6] Sala, N., Abad, M.D., Sánchez-López, J.C., Crueira, F., Ramos-Masana, A., Colominas, C., "Influence of the carbon incorporation on the mechanical properties of TiB₂ thin films prepared by HiPIMS", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 107, 105884, 2022

ESTUDIO DEL RECICLADO TERMO-MECÁNICO DE RESINAS TERMOESTABLES CON ADUCTOS DIELS-ALDER

B. Rico¹

¹Universidad Rey Juan Carlos, Calle Tulipán s/n. CP 28933 Móstoles, Madrid, b.rico.2016@alumnos.urjc.es

Resumen: Los termoestables constituyen un grupo de materiales poliméricos en uso creciente dentro de numerosas industrias gracias a sus buenas propiedades mecánicas y durabilidad. Sin embargo, su difusión ha derivado en una problemática medioambiental asociada al fin del ciclo de vida de estas piezas, ya que hoy en día no pueden reciclarse a causa de la estructura molecular de los termoestables.

Debido a ello, en el presente trabajo se plantea un método alternativo basado en el reciclaje por vía termo-mecánica de resinas epoxi, aprovechando la incorporación de enlaces termorreversibles de tipo Diels-Alder a la red polimérica. El procedimiento propuesto consiste en una trituración del polímero posterior a su síntesis inicial, seguida de un tratamiento del polvo resultante mediante prensado en caliente, obteniéndose como resultado una serie de nuevos sólidos de naturaleza termoestable, logrado recuperar las propiedades del material original.

Palabras clave: Diels-Alder, polímero, prensa de platos calientes, Diels-Alder, Fururilamina, Bismaleimida.

1. INTRODUCCIÓN.

Los polímeros termoestables son ampliamente usados en la industria debido a sus propiedades mecánicas y resistencia térmica y química. Esto se debe a la densidad de entrecruzamiento que presentan estos materiales, mismo factor que dificulta la posibilidad de reprocesar o reciclarlos. Esto a su vez está relacionado con la imposibilidad de romper los enlaces de unión selectivamente sin afectar a la cadena principal. Como consecuencia, el fin de vida de un termoestable solo puede ser la eliminación, por ejemplo por incineración y, por lo tanto, emitiendo contaminantes al medioambiente.

Otro inconveniente de los termoestables es su dependencia del petróleo, principal fuente de materias primas de esta clase de productos químicos [1].

Estos factores, hacen que los polímeros termoestables no sean aptos a largo plazo como soluciones industriales sostenibles, no estando orientados ni su fin de vida útil ni su fuente de materia primas, con las mejores opciones dictadas en la Ley de residuos ni a cumplir los objetivos de los ODS o la Directiva.

Es por esto por lo que el reciclaje de materiales termoestables ha sido un campo de investigación, innovación y desarrollo, importante de cara a la sostenibilidad industrial, debido a la reducción del uso de materias primas y el impacto ecológico que traería consigo.

La principal dificultad es el desarrollo de un proceso eficiente para la recuperación de las materias primas sin perder las propiedades mecánicas durante el reciclado. Una posible solución es el uso de enlaces reversibles, ya que, al deshacer la red del polímero, el material podría recuperarse y reutilizarse, tanto en productos de valor como en aplicaciones similares.

Algunos de los estudios más populares bajo esta premisa se basan en el uso de polímeros termorreversibles, como los vitrímeros de puente disulfuro o las redes de tipo Diels-Alder [1].

1.2. Proceso de Diels-Alder

Este concepto, un polímero termorreversible, consiste en una reacción de entrecruzamiento a temperatura relativamente baja (40-50°C) y una reacción de descomposición de la red a mayor temperatura (110-140°C), que puede ser preparado usando cicloadición Diels-Alder (en adelante DA) de un furano y una maleimida, dando una reacción inversa a través de una reacción retro Diels-Alder (en adelante rDA) [1].

A partir de los estudios llevados a cabo por el equipo de investigación, se van a usar para la producción del polímero termorreversible Fururilamina (en adelante FA), Figura 1, como furano y 1,1'-(Metilendi-4,1-fenil) bismaleimida, también conocido como bismaleimida (en adelante BMI), Figura 2.

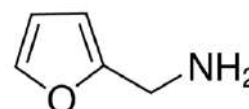


Figura 1. Estructura del furano FA

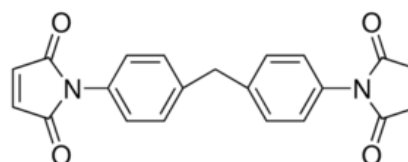


Figura 2. Estructura de la maleimida BMI

El material que se iba buscando en anteriores investigaciones, debía de cumplir 3 principios para poder ser fabricada:

1. Ser una resina de baja viscosidad antes del curado para poder fabricar material compuesto con esta.
2. Las reacciones durante el curado se deben dar en el orden correcto.
3. Las propiedades del material una vez curado han de ser adecuadas para la industria y las aplicaciones en las que se quiera sustituir por el material irreversible.

Para cumplir estos objetivos se excluye el uso de red 100% DA ya que es extremadamente frágil y no cumplía con el tercero de los principios, por lo que se estudian las propiedades de diferentes combinaciones entre red reversible y red irreversible con el objetivo de encontrar las propiedades más parecidas al material 100% irreversible, concluyendo en que el más apropiado era aquel con un 60% de red DA.

A su vez, se estudia la temperatura a la que debería darse la reacción, la cual viene delimitada por diferentes factores [2], obligando a que la temperatura de reacción se encuentre entre los 70°C y los 105°C; intentando desplazar a la máxima temperatura para que la reacción se vea favorecida, se selecciona una temperatura de 100°C para hacer el curado. Sin embargo, esta temperatura esta fuera del rango de la reacción DA, la cual se encuentra ente los 40 y 80°C [1].

Debido a la incompatibilidad entre temperaturas de las reacciones se propone un proceso de fabricación en dos etapas: una primera etapa en la que reaccionen el MXDA y la FA con la DGEBA pero ninguna reacción se vea favorecida con la BMI, la cual se realiza a 100°C durante 6 horas [2]; y una segunda etapa en la que se forme el enlace DA, donde la BMI reacciona y se enlaza con la FA que queda libre de la primera etapa, que se lleva a cabo a 60°C durante 12 horas, donde se da un polímero 100% entrecruzado con propiedades ligeramente superiores al polímero irreversible. Una vez que acaba su vida en servicio, se quiere volver a obtener un polímero cuyas propiedades sean iguales que las del polímero de partida, para ello se opta por uno de los métodos de reciclado más usado para los polímeros reversibles, el triturado [3]. Posteriormente se podría pensar que se procede de nuevo con la adición de calor para que se lleve a cabo la reacción de DA, pero sin la acción de presión los granos del polímero triturado no terminan de fusionarse, dando lugar a una red irregular y frágil.

Para solventar este problema se propone un reprocesado en dos etapas: en la primera se hará uso de una prensa de platos calientes, así pues, gracias a la doble acción de la presión otorgando una unión física entre granos, y la temperatura favoreciendo, primero el desenlace de la red (del prepolímero previamente fabricado para ello) y segundo la difusión entre granos; y una segunda etapa idéntica a la de fabricación para la reacción DA.

Es esta primera etapa la que será objeto de investigación de este estudio, buscando aquellos parámetros que den lugar a un polímero con propiedades parecidas al polímero sin reprocesar. [1].

2. OBJETIVO.

El objetivo principal de este trabajo es proponer una alternativa al problema industrial de reciclado o fin del ciclo de vida de las matrices epoxi. Para ello, es necesario estudiar la viabilidad técnica y el escalado industrial del reprocesado termo-mecánico de una resina termoestable con enlaces parcialmente reversibles.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El proceso de fabricación consta de dos partes, una primera del procesado del polímero de partida y posteriormente la segunda del reprocesado termo-mecánico.

Los materiales utilizados para la fabricación del polímero reversible fueron, la resina epoxi DGEBA junto con el agente de curado MXDA (m-xililendiamina), adicionando FA (furfurilamina) y BMI (bismaleimida), cuya composición final se basa en un 60% molar de red Diels-Alder y un 40% de red irreversible.

Para cada una de las muestras que se llevaron a cabo de reprocesado, se pesaron y trituraron 24 gramos del polímero obtenido en la descripción anterior, hasta convertirlo en polvo fino. Posteriormente se vertió en un molde rectangular de 48 cm² previamente preparado con un desmoldante, directamente en la prensa de platos calientes. En este caso se hizo uso de una prensa "Fontijne Presses" modelo "Labecon 300" donde se variaron los parámetros temperatura, tiempo y presión, objeto de esta investigación, buscando la combinación óptima para dar lugar a un polímero con propiedades parecidas a uno sin reprocesar.

Para ello se partió de las siguientes premisas, y es que la reacción rDA se da entre los 110 y los 150°C y entre los primeros 10 y 15 minutos [1], es decir, que no es hasta los 10 minutos que comienzan a descruzar las cadenas y a fluir con las más cercanas, permitiendo de nuevo la fusión entre granos. Una vez que todas las cadenas se han soltado, el tiempo restante del reprocesado servirá para dar lugar de nuevo al entrecruzamiento de todas las cadenas.

Las muestras que se reprocesaron, así como los valores de los parámetros variables de la prensa de platos calientes, son los indicados en la Tabla 1.

Por último, se hizo un ciclo de estufa a 60°C durante 12 horas para que la reacción DA sea dominante.

3.1. Técnicas de ensayo y caracterización

Las muestras reprocesadas una vez desmoldadas debieron ser procesadas para la obtención de probetas de ensayo normalizadas.

Tabla 1. Muestras reprocesadas y valores de parámetros.

MUESTRA NOMBRE	MUESTRA NÚMERO	TEMPERATURA (°C)	PRESIÓN (bar)	TIEMPO (min)
B40PA -1	1	150	50	10
B40PA -2	2	150	50	20
B40PA -3	3	150	50	30
B40PA -4	4	130	50	20
B40PA -6	6	130	100	20
B40PA -7	7	130	100	30
B40PA -8	8	130	50	30
B40PA -9	9	150	100	20
B40PA -10	10	110	100	30
B40PA -11	11	150	50	40
B40PA -12	12	130	100	40
B40PA -13	13	110	200	40
B40PA -14	14	130	150	30
B40PA -15	15	150	100	30

Los ensayos de DMTA, flexión y DSC se realizaron para todas las muestras con el fin de identificar cuál de las combinaciones en la prensa de platos calientes era la óptima, una vez obtenido este resultado se volvió a fabricar una nueva muestra del óptimo y se mecanizó, para realizar los ensayos de dureza y espectrometría infrarroja.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Las variables que se van a estudiar corresponden con aquellos parámetros que pueden ser seleccionados y modificados por el usuario de la prensa de platos calientes y que pueden provocar en el resultado final de la muestra cambios en su comportamiento durante su uso.

Según los parámetros seleccionados como punto de partida, ya comentados, se van analizando las muestras y se seleccionan los siguientes conjuntos de parámetros que pueden ser exitosos:

- Lote 1: para estudiar la influencia del tiempo. Para ello se toman variables fijas, temperatura y presión y se varía el tiempo de 10 a 40 minutos.
- Lote 2: para estudiar la influencia de la temperatura, se mantienen fijas las variables presión y tiempo y se modifica la temperatura de 110 a 150°C.
- Lote 3: para estudiar la influencia de la presión se mantienen fijas, la temperatura y el tiempo y se varía la presión entre 50 y 150 bar.

Del estudio de cada uno de los lotes se obtienen las siguientes conclusiones: el tiempo óptimo se encuentra a los 30 minutos, otorgando tiempo suficiente a la muestra para que el proceso de difusión se complete, pero no excesivamente ya que provocar la degradación de la muestra; a presión constante de 100 bares, las mejores propiedades se encuentran a temperaturas más altas, obteniéndose un primer óptimo de operación a la temperatura de 150°C aplicada durante 30 minutos; y a temperatura constante las propiedades óptimas se hayan a presiones más altas, encontrando un segundo óptimo de operación a una presión 150 bares combinada con una temperatura de 130°C durante 30 minutos.

Seleccionando las muestras que mejores propiedades han presentado, según el estudio de la influencia de los parámetros de reprocesado, en cada uno de los lotes estudiados se obtienen las comparaciones de propiedades mostradas en la Tabla 2 y en la Tabla 3.

Tabla 2. Parámetros óptimos de cada variable comparada (I)

NOMBRE	VALORES PARÁMETROS	E' [MPa] (T amb)	Tg [°C]
B40PA -3	150 °c - 50 bar - 30 min	3626 ± 368	101,11 ± 0,11
B40PA -14	130 °C - 150 bar - 30 min	3325 ± 13	103,11 ± 0,08
B40PA -15	150 °C - 100 bar - 30 min	3532 ± 17	104,99 ± 0,26

Tabla 3. Parámetros óptimos de cada variable comparada (II)

NOMBRE	RESISTENCIA [MPa]	RIGIDEZ [MPa]	DEFORMACIÓN [%]
B40PA -3	72,6 ± 5,7	4409 ± 39	2,30 ± 0,10
B40PA -14	82,9 ± 8,1	4639 ± 496	2,60 ± 0,10
B40PA -15	80,5 ± 14,0	4498 ± 71	2,80 ± 0,50

Como se puede comprobar, las tres muestras están muy igualadas respecto a los valores de los ensayos de DMTA y flexión.

Según el módulo de almacenamiento, la mejor respuesta es a 150°C y 50 bar, muestra B40PA-3, la temperatura de transición vítrea máxima la presenta la muestra a 150°C y 100 bar, B40PA-15, mientras que las mejores propiedades a flexión corresponden a la muestra a 130°C y 150 bar, B40PA-14, todas ellas a 30 minutos.

Puesto que la muestra a B40PA-3 presenta los menores valores en tres de las cuatro propiedades, se seleccionan las otras dos muestras como óptimas, ya que el resto de los valores son muy parecidos en ambas muestras. Esta situación se debe a que la combinación de temperatura y presión al reprocesar proporciona al material propiedades muy parecidas en ambos casos.

Es para estos dos materiales óptimos que se han llevado a cabo los ensayos de dureza y espectroscopía infrarroja sin obtener diferencias significativas, ni entre ellas, ni respecto a la muestra sin reprocesar, por lo que no son determinantes para seleccionar un único óptimo.

4.1. Estudio de ciclos de reprocesado

Para optimizar la combinación de variables de reprocesado óptimas se ha realizado un estudio de ciclos consecutivos de reprocesado, es decir, una vez obtenida la muestra reprocesada se ha vuelto a hacer polvo en el molinillo y se ha vuelto a reprocesar en la prensa de platos calientes con los mismos parámetros que la primera vez. Estos parámetros son los de las dos muestras escogidas como óptimas, la muestra a 130°C, 150 bar y 30 min, B40PA-14, y la muestra a 150°C, 100 bar y 30 min, B40PA-15, y su posterior etapa para generar el aducto Diels-Alder.

Ambas muestras reprocesadas 3 veces muestran mejores valores en cuanto a transición vítrea que sus homólogos reprocesados una única vez por el post curado generado. Por otra parte, el módulo de almacenamiento es algo menor. Según los ensayos de flexión las muestras de 3 ciclos reprocesadas a 150°C, 100 bar, 30 min, B40PA15, muestran propiedades mucho menores que la muestra de un único reprocesado. Mientras, por otro lado, los 3 ciclos a 130°C, 150 bar, 30 min, B40PA14 tienen menor rigidez, pero mayor resistencia y casi iguales valores de deformación que para un único ciclo.

Con el objetivo de comprender mejor el tipo de fractura que ha sufrido cada uno de los materiales durante el ensayo de flexión, se ha procedido a estudiar la microestructura de las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Así pues, se puede concluir que en líneas generales la muestra sometida 3 veces al mismo reprocesado, con las variables 130°C y 150 bar, presenta mejores propiedades que aquella a 150°C y 100 bar, ya que no presenta signos de degradación como esta última, además de tener propiedades muy parecidas a su homólogo de un único ciclo de reprocesado. Esto reduce la elección a un único óptimo de combinación de parámetros de reprocesado en la prensa de platos calientes: 130°C, 150 bar y 30 min.

Fuera de los objetivos iniciales, se realiza una investigación en cuanto a la viabilidad técnica de fabricar material compuesto con el proceso y el material reprocesado, y, por otro lado, se estudia la viabilidad técnica de fabricar el material ex situ, mezclando en la prensa de platos calientes un 30% de resina termoestable que sí encontramos en la industria actualmente y que es la causa inicial de este estudio, y un 60% de red 100% DA.

5. CONCLUSIONES.

La principal conclusión de este trabajo es que se ha cumplido el objetivo principal propuesto, encontrando una alternativa al problema industrial de reciclado de las matrices epoxi de los materiales compuestos, a través de una resina termorreversible y un reprocesado termo mecánico.

Las resinas con 60% de enlace DA son viables técnicamente y una vez reprocesadas mantienen las propiedades iniciales, obteniendo combinación de parámetros óptimos del reprocesado mediante prensa de platos calientes a 130°C, 150 bar y 30 min.

Fuera de los objetivos iniciales, además, se ha sometido al material a 3 ciclos de reprocesado bajo los parámetros óptimos conservando las propiedades mecánicas a flexión del material original y se ha demostrado la viabilidad de estudios futuros en líneas de fabricación de material compuesto con la técnica optimizada y la fabricación de material ex situ.

6. REFERENCIAS.

[1] M. Iqbal, R. A. Knigge, H. J. Heeres, A. A. Broekhuis, and F. Picchioni, “Diels-alder-crosslinked polymers derived from jatropha oil,” *Polymers*, vol. 10, no. 10, 2018, doi: 10.3390/polym10101177.

[2] Q. Tian, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, “A thermally remendable epoxy resin,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 9, pp. 1289–1296, 2009, doi: 10.1039/b811938d.

[3] S. Utekar, S. v K, N. More, and A. Rao, “Comprehensive study of recycling of thermosetting polymer composites – Driving force, challenges and methods,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 207, Elsevier Ltd, Feb. 15, 2021. doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108596.

ESTUDIO DE INFILTRACIÓN DE GELATINA TIPO A EN PIEZAS DE TITANIO POROSO

H. Mehdi-Sefiani^{1,2}, V.M. Perez-Puyana², E. Chicardi¹

¹Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte, Universidad de Sevilla.

²Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Sevilla.

hanmehsef@gmail.com

Resumen: Con el avance de la medicina, la esperanza de vida cada vez es mayor. Desafortunadamente, esto conlleva al incremento de la incidencia de enfermedades degenerativas como son las enfermedades óseas. Ante ello, este estudio, basado en la infiltración y liberación de hidrogel del 3% de gelatina tipo A en piezas porosas de Ti con una porosidad nominal del 30 y 60 %, surge con el fin de evaluar la capacidad del proceso para actuar como una forma potencial novedosa, alternativa y localizada de introducir sustancias farmacéuticas activas, como antibióticos, medicamentos o antiinflamatorios no esteroideos. Con ello no solo se logrará combatir posibles infecciones e inflamaciones postoperatorias sino que también se podría mejorar la biocompatibilidad y osteointegración del Ti.

Palabras clave: gelatina, hidrogel, titanio, infiltración, liberación, osteointegración, biocompatibilidad.

1. INTRODUCCIÓN.

Con el aumento de la esperanza de vida es previsible que cada vez más personas se vean afectadas por enfermedades degenerativas como son las enfermedades óseas, aquellas que requieren de tratamientos que involucran el uso de células, factores de crecimiento y sustitutos óseos, como biomateriales / andamios, con propiedades biocompatibles, osteoinductivas y osteoconductoras [1].

Ante ello se han intensificado las investigaciones con el fin de lograr alcanzar implantes ideales y personalizados que puedan poner fin a las dificultades que presentan los pacientes con enfermedades óseas.

En particular, los materiales metálicos han sido, desde sus inicios hasta la actualidad, los materiales más empleados para fabricar implantes óseos [2]. Su presencia en estas aplicaciones médicas se caracteriza por su resistencia para soportar cargas mecánicas y a fatiga.

Ahora bien, materiales metálicos como es el titanio (Ti), presentan un módulo elástico mayor que el del hueso, lo que puede ocasionar el fenómeno de *stress shielding*. Para hacer frente a ello, actualmente se realizan numerosas modificaciones superficiales como es la incorporación de porosidad interconectada que conlleva tanto a mejorar la similitud de módulos de elasticidad entre el implante metálico y el hueso, como a facilitar la distribución y migración celular. Además, para conseguir los objetivos de la implantación como es el hecho de conseguir una correcta osteointegración del implante, en la actualidad, desde el punto de vista de los materiales, la tendencia es obtener sistemas inteligentes, cargados con el principio activo del medicamento, que respondan a estímulos del ambiente y puedan liberar su carga en el lugar, el tiempo y a la velocidad deseada [3].

Con el fin de mejorar las propiedades del Ti mediante el uso de sistemas de liberación controlada nace el siguiente estudio. Este trabajo ha consistido en elaborar piezas de Ti con una porosidad nominal del 30 y 60 % mediante la técnica de *Space Holder*. Además, para mejorar tanto la biocompatibilidad como la osteointegración del Ti se ha llevado a cabo la infiltración y liberación de un polímero biodegradable y biocompatible denominado hidrogel cuya capacidad de absorción ha permitido su uso como sistemas de liberación controlada de sustancias activas que podrían ser, por ejemplo, fármacos que estimulen el crecimiento óseo alrededor del implante acelerando así la osteointegración.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

2.1 Síntesis y caracterización del hidrogel.

Para la síntesis de los 3 sistemas de hidrogeles se hizo uso de gelatina tipo A como materia prima y ácido acético 0,05 M como disolvente. La formación de hidrogeles a base de gelatina se llevó a cabo siguiendo el mismo protocolo previamente definido por Pérez-Puyana y colaboradores. [4]. Brevemente, se prepararon soluciones poliméricas al 1, 2 y 3% en peso (denominadas 1, 2 y 3%, respectivamente) y se centrifugaron a 12.000 rpm durante 10 minutos, manteniendo la temperatura de la solución a 4°C. Luego, se realizó el proceso de gelificación manteniendo las soluciones en un frigorífico a 4°C durante 2h.

Posteriormente, se realizó la caracterización reológica de los hidrogeles para evaluar sus propiedades físicas y mecánicas. Se realizaron pruebas de barrido de deformación para evaluar el rango viscoelástico lineal (LVR) y la deformación crítica (última deformación en la región viscoelástica lineal). Estos ensayos se realizaron entre 0,001 y 40,0 % de deformación a una

frecuencia constante de 1 Hz y 20 °C. Seguidamente, se realizaron pruebas de barrido de frecuencia entre 0,02 y 20 Hz a tensión constante (dentro del LVR de cada sistema). Con ello se analizaron el módulo elástico y viscoso (G' y G'' respectivamente) y la tangente de pérdidas ($\tan \delta = G''/G'$) a 1 Hz para mejorar la comparación entre los sistemas (G'_1 y $\tan \delta_1$, respectivamente). Además, también se realizaron curvas de flujo entre 0,1 y 400 s^{-1} para evaluar la evolución de la viscosidad con respecto a la velocidad de cizalla. Se seleccionaron valores de viscosidad a 100 s^{-1} ($\eta \cdot 100$) para comparar los sistemas.

El análisis morfológico fue realizado con un microscopio electrónico de barrido criogénico (Cryo-SEM) con el fin de observar el hidrogel (semilíquido) en su estado natural, evitando así encogimientos, distorsiones y el uso de los agentes tóxicos requeridos para la fijación de materiales biológicos.

El análisis de la degradación de los hidrogeles se realizó siguiendo un protocolo previamente descrito por Essawy y colaboradores. [5]. En resumen, se prepararon hidrogeles con un 5% en peso de sulfato de zinc respecto a la concentración de proteína utilizada en su formulación inicial. Una vez formados, se sumergen en agua MiliQ, y se mide la conductividad de la solución con respecto al tiempo con un conductímetro. La degradación de los hidrogeles se relaciona con la liberación de sulfato de zinc al medio y el posterior aumento de la conductividad hasta alcanzar un valor constante. El comportamiento de degradación de los hidrogeles se modeló siguiendo la ecuación definida por Korsmeyer y colaboradores. [6] para sistemas poliméricos (Ec. 1):

$$L = k \cdot t^n \quad (1)$$

donde L es la degradación del sistema y t es el tiempo transcurrido. Los parámetros obtenidos de esta ecuación permitieron conocer el mecanismo de degradación que estaba teniendo lugar (n), así como su cinética (k).

2.2 Fabricación y caracterización de las piezas de titanio.

En el presente estudio se elaboraron piezas de titanio con una porosidad nominal del 30 y 60 % en volumen (nombrados como Ti30 y Ti60, respectivamente) mediante la técnica de espaciadores. La fabricación de los andamios con este método consiste en añadir partículas temporales, al polvo de matriz metálica. Las partículas temporales servirán como partículas de retención de espacio actuando así como formadores de poros donde se llevará a cabo la infiltración y liberación de los hidrogeles elaborados previamente [7]. En este caso se hizo uso de Ti comercialmente puro como polvo metálico y cloruro sódico como partículas espaciadoras. El Ti c.p. y las partículas NaCl se homogeneizaron en un agitador TURBULA® 3D a una frecuencia de 96 $\text{ciclos} \cdot \text{min}^{-1}$ durante 40 min. Posteriormente, la mezcla obtenida se compactó mediante prensado uniaxial en una máquina de ensayo universal a 400 MPa. Los

cilindros compactados obtenidos se sumergieron en agua destilada caliente (1L, 60°C) y se agitaron a 100 rpm para promover la disolución del NaCl. Éstas fueron sinterizadas en un horno tubular a 1200°C por 2h, 10°C·m⁻¹ de velocidad de calentamiento, enfriamiento libre y bajo atmósfera de alto vacío (10⁻⁴ mbar).

Las piezas sinterizadas fueron detalladamente caracterizadas. En primer lugar, se determinó la densidad absoluta de las muestras mediante geometría con el objetivo de conocer el porcentaje de porosidad total. A continuación, se calcularon la densidad, porosidad total, abierta y cerrada siguiendo el método de Arquímedes para materiales metálicos porosos (ASTM C373-88).

Para determinar la morfología y la distribución del tamaño de los poros, se llevó a cabo un análisis de imágenes en piezas Ti30 y Ti60 empleando un microscopio óptico Nikon Eclipse MA100N.

2.3 Infiltración-degradación de los hidrogeles en los poros de las piezas Ti30 y Ti60.

Se usaron las piezas Ti30 y Ti60 para infiltrar y posteriormente degradar y liberar el hidrogel desde ambas muestras. Para el proceso de infiltración, las piezas Ti30 y Ti60 se sumergieron en el hidrogel a temperatura ambiente y se determinó la ganancia de peso (asociada a la infiltración del hidrogel por capilaridad) con respecto al tiempo de inmersión. Los procesos de infiltración se detuvieron cuando la porosidad abierta total fue rellenada por el hidrogel y/o se alcanzó un estado estacionario. Este proceso se replicó con el hidrogel cargado de sulfato de zinc para que se pudiera seguir la evaluación del hidrogel (asociada a la liberación de ZnSO₄) infiltrado en los poros de Ti siguiendo el protocolo de determinación de conductividad previamente descrito por Essawy y colaboradores. [5].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Síntesis y caracterización del hidrogel.

La caracterización reológica se inició con las pruebas de barrido de deformación. De acuerdo a los resultados obtenidos (*Tabla 1*), podemos destacar que el hidrogel con menor concentración presenta una menor resistencia a la deformación. Además, se observa que el máximo de deformación crítica se encuentra para el sistema elaborado al 2%, aunque sin diferencias significativas con el sistema elaborado a mayor concentración.

Una vez conocido el rango viscoelástico lineal, se realizaron ensayos de barrido de frecuencia cuyos resultados se observan en la Figura 1.

Tabla 1. Deformación crítica de los hidrogeles en función de la concentración de gelatina (1, 2 y 3% en peso).

Sistemas	Deformación crítica (%)	G' (Pa)	tan δ ₁	η* ₁₀₀ (Pa·s)
Hidrogel 1%	0.5 ± 0.2	17.9 ± 4.1	0.26 ± 0.03	0.06 ± 0.05
Hidrogel 2%	20.6 ± 6.6	18.3 ± 3.7	0.19 ± 0.02	0.63 ± 0.04
Hidrogel 3%	14.8 ± 0.3	1983. ± 75.5	0.04 ± 0.01	3.69 ± 0.21

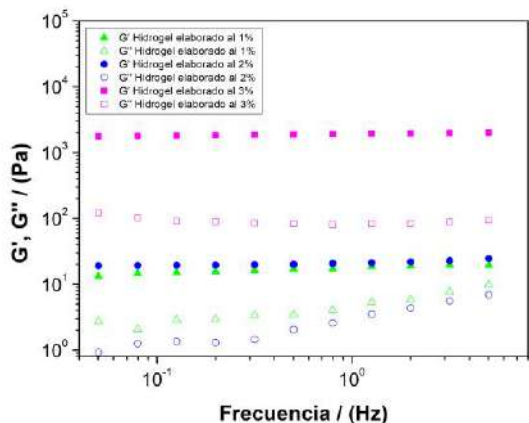


Figura 1. Módulo elástico y viscoso obtenidos a partir de los ensayos de barrido de frecuencia.

De acuerdo con los perfiles obtenidos para los tres sistemas, los valores de G' son siempre mayores que los de G'', mostrando así un comportamiento predominantemente elástico. Además, los tres sistemas mostraron un perfil constante en el rango de frecuencias estudiado corroborando su estabilidad. Por otro lado, comparando el módulo de elasticidad y la tangente de pérdidas (G''/G') a 1 Hz incluidos en la *Tabla 1*, se puede anotar que el sistema con mayor G' es aquel sistema con mayor concentración de cadenas proteicas y por tanto aquel más estable debido a una mayor interacción y estructuración destacando el hidrogel al 3%. Por otro lado, los resultados obtenidos al realizar las curvas de flujo indican que todos los sistemas presentaron un comportamiento pseudoplástico ya que la viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de corte, lo que hace que los hidrogeles sean más fluidos (*Figura 2*).

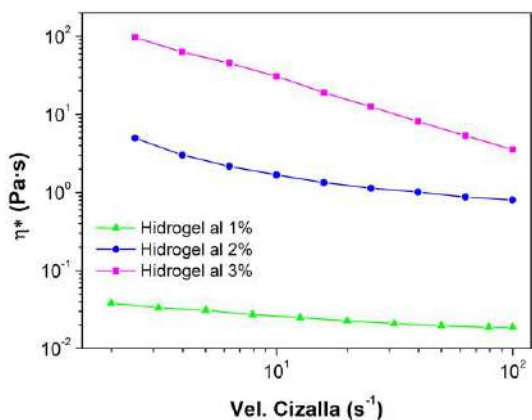


Figura 2. Evolución de la viscosidad de cada sistema conforme aumenta la velocidad.

Partiendo de los resultados mostrados previamente se puede concluir que los sistemas del 2 y 3 % en peso son aquellos que presentan una mayor estabilidad y, por tanto, son los que más se ajustan al objetivo de ser utilizados como sistemas de liberación controlada. Ante ello se descartó el hidrogel del 1 % para la evaluación microestructural. La *Figura 3* muestra las microestructuras del hidrogel al 2 y 3% a 2000x y 4000x comprobando que la estructura del hidrogel del 3% presenta un mayor tamaño de poro.

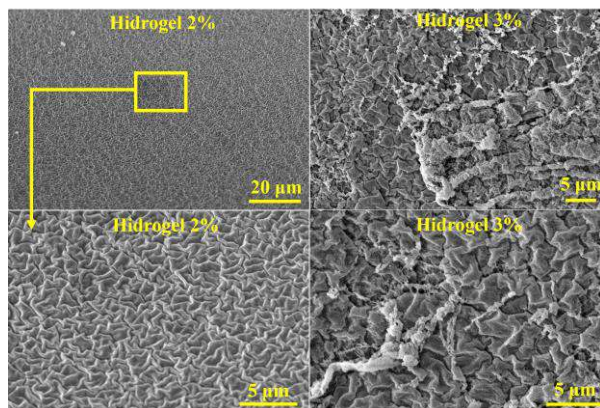


Figura 3. Imágenes obtenidas por Cryo-SEM para hidrogeles al 2% (arriba) y al 3% (abajo).

Con respecto al análisis de degradación, los resultados obtenidos mostraron que aquellos hidrogeles con mayor concentración de proteína presentaban una liberación lenta y, por tanto, requerían de un mayor tiempo para degradarse por completo.

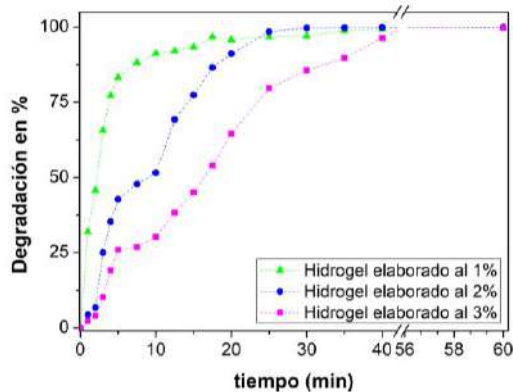


Figura 4. Perfiles de degradación de los diferentes hidrogeles en función del tiempo.

A continuación, los distintos perfiles fueron modelizados mediante la ecuación de Kosmeyer and Pepper cuyos resultados se observan en la *Tabla 2*.

Tabla 2. Valores de la constante cinética (k) y mecanismo de degradación (n) obtenidos para los hidrogeles (1, 2 y 3%).

Sistemas	k (min ⁻ⁿ)	n
Hidrogel 1%	51.9	0.19
Hidrogel 2%	17.3	0.51
Hidrogel 3%	8.6	0.64

El hidrogel al 1% tuvo una mayor constante cinética (k) que el hidrogel al 3%, por lo que el hidrogel preparado con menor concentración de proteína presentó una liberación más rápida, corroborando lo afirmado en la *Figura 4*. Además, según los valores de n definidos por Korsmeyer et al. [8], los hidrogeles al 1% no tuvieron un mecanismo de liberación específico, los hidrogeles al 2% presentaron liberación por difusión y la degradación del sistema al 3% se debió principalmente a la relajación de las cadenas proteicas.

3.2 Fabricación y caracterización de las piezas de titanio.

La caracterización de las muestras de Ti comenzó con la obtención del porcentaje de porosidad total promedio relacionado con el porcentaje de densificación obtenido por geometría (*Tabla 3*). A continuación, se determinó el porcentaje de porosidad total, abierta y cerrada promedio mediante el método de Arquímedes (*Tabla 3*).

Tabla 3. Porosidad total por geometría, Porosidad total, abierta y cerrada por Arquímedes.

Muestra	Ti 30	Ti 60
% Porosidad total por geometría	40,9 ± 4,9	63,2 ± 0,3
% Porosidad total por Arquímedes	39 ± 4,7	60,4 ± 0,1
% Porosidad abierta	34,3 ± 7,1	43,8 ± 6,3
% Porosidad cerrada	4,7 ± 2,5	16,6 ± 6,3

Se puede observar en la *Tabla 3* cómo la porosidad total, obtenida por ambos métodos, es ligeramente superior a la nominal debido a la microporosidad inherente a la sinterización. Ahora bien, el aspecto más importante para este estudio es la presencia de porosidad interconectada, útil para la posterior infiltración y liberación del hidrogel.

Por otro lado, tras la preparación metalográfica de las muestras, se obtuvieron micrografías ópticas de las secciones transversales pulidas de las que podemos destacar una porosidad homogénea en ambas muestras, aunque la muestra Ti60 presenta un mayor porcentaje de porosidad interconectada.

3.3 Infiltración-degradación de los hidrogeles en los poros de las piezas Ti30 y Ti60.

Una vez caracterizados los hidrogeles se seleccionó aquel que presenta un 3 % de gelatina como el hidrogel óptimo para ser infiltrado en el interior de los poros de las piezas de titanio y posteriormente liberado actuando así como un sistema para liberación controlada de fármacos. En particular, su elección se debía a que presentaba un mayor carácter sólido y mayor tamaño de poro.

Los resultados obtenidos en el proceso de infiltración nos informaron que la infiltración era generalmente mayor en la muestra Ti60 debido a la mayor presencia de porosidad en Ti60 con respecto a Ti30. Además, en

Ti60 se alcanza un valor constante que puede deberse a una saturación de los poros.

Con respecto al proceso de degradación, la liberación del sulfato de zinc es más rápida en la muestra de Ti30 que en la muestra de Ti60. Con este resultado se puede resaltar la porosidad interconectada presente en la muestra Ti60. Al ser esta superior que en el caso del Ti30 implica que la sustancia se encuentra en el interior del titanio por lo que tarda más en salir al medio.

4. CONCLUSIONES.

En el presente trabajo, se ha logrado infiltrar y liberar un hidrogel al 3 % de gelatina tipo A en piezas de titanio con un 30 y 60 % de porosidad nominal. Esta nueva línea de investigación está presentando buenos resultados iniciales, aunque todavía se debe optimizar tanto el proceso de infiltración como de liberación. Esto se debe a que los resultados obtenidos en la infiltración no permiten conocer si se ha producido el 100 % de saturación del hidrogel en los poros mientras que el proceso de liberación tampoco corrobora la degradación completa del hidrogel y por tanto liberación de toda la sustancia que presenta en su interior.

5. REFERENCIAS.

- [1] M. R. Iaquinta *et al.*, "Innovative biomaterials for bone regrowth," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 20, no. 3. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), Feb. 01, 2019.
- [2] G. M. De Peppo *et al.*, "Free-form-fabricated commercially pure Ti and Ti6Al4V porous scaffolds support the growth of human embryonic stem cell-derived mesodermal progenitors," *ScientificWorldJournal*, vol. 2012, p. 14, 2012.
- [3] A. Arredondo-Peñaranda and M. E. Londoño-López, "Hidrogeles. Potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos," *Rev. Ing. Biomédica*, vol. 3, pp. 83–94, 2014.
- [4] V. Perez-Puyana, M. Jiménez-Rosado, A. Romero, and A. Guerrero, "Fabrication and characterization of hydrogels based on gelatinised collagen with potential application in tissue engineering," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 5, p. 1146, May 2020.
- [5] H. A. Essawy, M. B. M. Ghazy, F. A. El-Hai, and M. F. Mohamed, "Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 89, pp. 144–151.
- [6] R. W. Korsmeyer, R. Gurny, E. Doelker, P. Buri, and N. A. Peppas, "Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers," *Int. J. Pharm.*, vol. 15, no. 1, pp. 25–35, May 1983.
- [7] E. Rupérez, J. M. Manero, K. Riccardi, Y. Li, C. Aparicio, and F. J. Gil, "Development of tantalum scaffold for orthopedic applications produced by space-holder method," *Mater. Des.*, vol. 83, pp. 112–119, Oct. 2015.

EVALUACIÓN Y PUESTA A PUNTO DE SUPERFICIES OBTENIDAS MEDIANTE MODELADO POR DEPOSICIÓN FUNDIDA (FDM) CON RENDIMIENTO ÓPTIMO DE DESMOLDEO PARA LA FABRICACIÓN DE ESPUMA DE POLIURETANO (PUR)

J. Gómez¹, G. Guerrero¹, Ó. Rodríguez¹

¹Escuela Politécnica Superior de Córdoba, Campus Universitario de Rabanales, N-IV, km 396, 14014 Córdoba, p82gocaj@uco.es

Resumen: La espuma de poliuretano (PUR) es un material plástico presente en numerosos ámbitos de nuestra vida. Esta espuma tiene una gran adherencia al molde donde se fabrica, normalmente de aluminio, lo que obliga al uso de grandes cantidades de agentes desmoldeantes. Existen dos grandes grupos de agentes desmoldeantes, los que son de base disolvente y los más recientes, de base agua. Por otro lado, el modelado por deposición fundida (FDM) es el método de impresión 3D más utilizado y que tiene un gran número de ventajas frente al clásico mecanizado por CNC. El objetivo de este proyecto es estudiar qué combinación de material + agente desmoldeante presenta mejores resultados en términos de fuerza, presión, energía de despegue y cantidad de espuma adherida a la superficie tras varios ciclos de uso, con la finalidad de poder crear un molde mediante fabricación aditiva dedicado al prototipado rápido de espuma de poliuretano.

Palabras clave: espuma de poliuretano, desmoldeo de espuma, adherencia, agentes desmoldeantes, prototipado rápido.

1. INTRODUCCIÓN.

La espuma surge de la reacción exotérmica del polioliol y el isocianato empleados. Para la formación de la espuma, el isocianato y el polioliol mezclados adecuadamente son vertidos en un molde, habitualmente de aluminio; tras ello, la mezcla es atemperada en torno a 50-70 ° [1]. La espuma se adaptará a la forma que demande el molde en cuestión.

Debido a la adhesión de la espuma a las paredes del molde, se requiere una elevada fuerza de desmoldeo [2]. La solución más utilizada en la industria para hacer frente a la adhesión se basa en el uso de agentes desmoldeantes líquidos [3] con los que se impregnan las paredes del molde y evitan que el PUR se pegue. Hay principalmente dos tipos de agentes desmoldeantes, agentes de base disolvente y de base agua [1], siendo estos últimos mucho menos perjudiciales con el medio ambiente al carecer de compuestos orgánicos volátiles (COV).

2. OBJETIVOS.

El objetivo de este proyecto es estudiar qué combinación de materiales comunes en fabricación aditiva y desmoldeantes son menos reactivos con la espuma de poliuretano (PUR) y permiten una extracción de la espuma con menor fuerza, usando en las diferentes probetas la misma cantidad de líquido desmoldeante.

Las probetas utilizadas son obtenidas por fabricación aditiva y son de PETG, PLA y PLA 3D870 y los agentes desmoldeantes con los que se impregnarán serán uno de base disolvente, el GORAPUR LK 8910-7B (GORAPUR), y otro de base agua, el ECOLEASE 03 3580 J5W (ECOLEASE). Por tanto, los conjuntos estudiados serán: (i) PETG + ECOLEASE, (ii) PETG, GORAPUR, (iii) PLA+ECOLEASE, (iv) PLA + GORAPUR, (v) PLA 3D870 + ECOLEASE y (vi) PLA 3D870 + GORAPUR.

Se realizarán tres ciclos de espumado sobre cada combinación material + desmoldeante, aplicando el desmoldeante en la superficie de la probeta únicamente al principio.

La finalidad del estudio será comprobar qué material + desmoldeante ha necesitado menor fuerza de extracción, y por ello, cuál es más susceptible de que sea utilizado como molde dedicado a la fabricación de prototipos de espuma de poliuretano.

Para ello, se estudiarán las características superficiales de cada material empleado (ángulo de deslizamiento al agua y rugosidad), la fuerza, presión y energía de desmoldeo empleada, el porcentaje de superficie ocupado por espuma e imágenes 3D y 2D de las probetas, entre otras.

3. ESTADO DEL ARTE Y CONTEXTO CIENTÍFICO.

Mecanismos de adhesión.

Aún no existe una teoría única que explique un único mecanismo adhesión, por ahora se sabe que el fenómeno de la adhesión depende de las características superficiales de los materiales en cuestión. De momento, la comunidad científica ha logrado diferenciar distintos mecanismos basados en fenómenos mecánicos, de difusión, moleculares, o químicos [4].

La adhesión en la espuma de poliuretano.

Normalmente el polioliol y el isocianato son vertidos en un molde. Lo más frecuente en la industria, es que el molde empleado sea de aluminio, debido a su reducido coste y facilidad de manejo. Como contraprestación al uso de este material, se generan enlaces de uretano entre los grupos funcionales del isocianato -NCO, -NHCOO y los grupos de hidroxilos de la superficie de aluminio, provocando, por tanto, que segmentos del poliuretano se unan a la superficie del aluminio [5].

Para evitar este fenómeno y poder seguir empleando los moldes de aluminio, se recurre al uso de agentes desmoldeantes en forma líquida que son aplicados a la superficie del molde.

Prototipado rápido con impresión 3D.

La creación rápida de prototipos es una de las razones principales por las que se llevó a cabo este trabajo y la causa por la que se estudiará la interacción de la espuma de PUR con material polimérico cubierto con líquido desmoldeante.

Estudiar la fuerza de desmoldeo necesaria y el número de series que se podrán realizar con una misma probeta impresa en 3D, permitirá en un futuro la creación de moldes completos con la combinación más eficiente de desmoldeante y material polimérico.

Antes de que un nuevo producto salga a la venta pasa por varias modificaciones previas. La idea de crear un prototipo de cada una de estas modificaciones resulta interesante para poder observar en el mundo físico los cambios realizados. La creación de estas piezas primerizas suele ser compleja, especialmente si no se cuenta con los equipos clásicos de producción de prototipos, que por lo general suelen ser costosos.

Agentes desmoldeantes.

En la industria de la fabricación de espuma de poliuretano es prácticamente obligatorio el uso de agentes desmoldeantes para conseguir un correcto desmoldeo.

Los agentes desmoldeantes se suelen encontrar en forma de líquido o pasta y crean una capa límite entre la superficie del molde y la espuma [6].

Cuando se retira la pieza parte del líquido quedará dentro del molde y otra parte en la espuma, teniendo que aplicar de nuevo otra capa tras cada ciclo de moldeo.

Se están desarrollando agentes desmoldeantes de base acuosa que permitan sustituir a los clásicos de base disolvente. Estos desmoldeantes son de menor costo a causa de no tener componentes del petróleo y su principal ventaja es que están libres de compuestos orgánicos volátiles [7].

4. MATERIALES Y MÉTODOS.

Se ha fabricado un molde para realizar los ensayos que permite poner en contacto las probetas con desmoldeante con la espuma PUR.

Molde.

El molde tiene forma cilíndrica, y está abierto en un extremo, por donde se verterá la mezcla para formar la espuma de poliuretano. Está compuesto por un cilindro de aleación aluminio-cobre recubierta de PTFE o teflón, un contramolde de aluminio, donde irá colocada la probeta, y una tapadera de la misma aleación, también recubierta de teflón.

Filamentos de impresión 3D.

Los materiales empleados para imprimir las probetas fueron el PETG, PLA y PLA 3D870.

Diseño de la probeta.

Probetas circulares de 43 mm de diámetro con un sistema de clip entre la probeta y el soporte de aluminio con el que se realiza el ensayo de pull-off.

Fuerza de despegue.

El equipo para obtener la medida de la fuerza de despegue es un banco de ensayo de fuerza de desplazamiento vertical de precisión. El modelo es el MX2 500 N de la firma IMADA con un dinamómetro de 100 N fijado. El dinamómetro se conectó al software Force Recorder Profesional, desarrollado por IMADA, el cual era capaz de registrar la fuerza de despegue en función del desplazamiento del banco de ensayo, con ello se obtenía una gráfica de fuerza por desplazamiento.



Figura 1. Banco de ensayo IMADA MX2 500N.

5. RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.

Presión de despegue o pull-off.

En la Figura 2 se puede observar cómo en el primer pull-off, cuando el desmoldeante está recién aplicado sobre la superficie de la probeta, las presiones en los distintos materiales y desmoldeantes, presentan valores similares. Sin embargo, al realizar el segundo y tercer ciclo de espumado, se va perdiendo el desmoldeante que quedaba en la superficie y por ello la presión aumenta considerablemente. Este hecho destaca notoriamente en la combinación PETG + ECOLEASE, que llega a pasar de un valor de 2,05 kPa en el primer pull-off hasta 42,92 kPa en el tercero, cuando ya apenas queda desmoldeante en la superficie en contacto con la espuma.

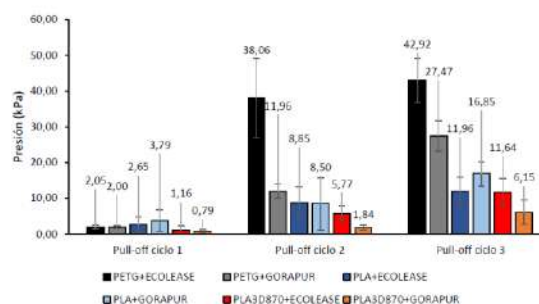


Figura 2. Evolución de la presión de despegue (kPa) en las diferentes combinaciones material-desmoldeante en los tres ciclos de espumado.

Tras comprobar los valores que se obtienen empleando desmoldeantes, es necesario mostrar cuales serían los resultados sin el uso de ellos (ver Figura 3).

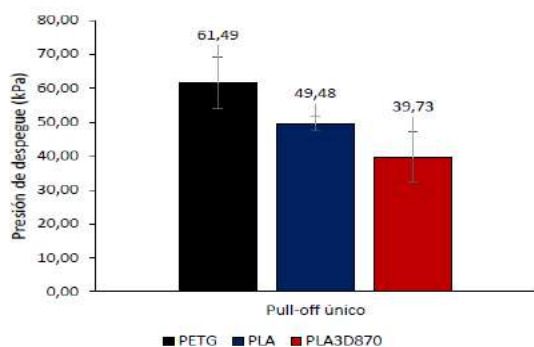


Figura 3. Valores de presión de despegue (kPa) en PETG, PLA y PLA 3D870 sin desmoldeante aplicado.

Es claramente notorio que el uso de los desmoldeantes afecta drásticamente a la presión de despegue necesaria, pasando de valores que rondan los 1 y 3 kPa hasta 62 kPa, 60 veces más de fuerza necesaria cuando no usamos desmoldeante para separar la probeta de la espuma adherida.

Energía de despegue.

Gracias a que el banco de ensayo se podía conectar al software Force Recorder Profesional, se pudo extraer automáticamente de cada ensayo una gráfica de Fuerza [N] vs. Desplazamiento [mm], de forma que el área encerrado bajo la curva representa el trabajo realizado por dicha fuerza.

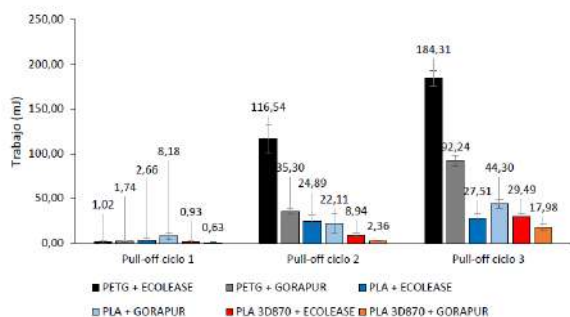


Figura 4. Evolución de la energía de despegue media (mJ) en las diferentes combinaciones material-desmoldeante a lo largo de los tres ciclos de espumado.

Analizando la Figura 4, los resultados son coherentes con los obtenidos en los gráficos de barras de presión de despegue (Figura 2), obteniendo mayores valores de trabajo, en aquellas combinaciones donde se requería más fuerza para extraer la probeta. Nuevamente, queda confirmado que, en cuanto a términos de energía o trabajo de despegue, el material con mejor comportamiento es el PLA 3D870 y más concretamente cuando se le aplica el desmoldeante GORAPUR LK 8910-7B, de base disolvente.

Porcentaje de espuma adherida.

Para confirmar que los valores de fuerza, presión y energía de despegue obtenidos eran coherentes con la

cantidad de espuma que quedaba atrapado en la probeta, se realizaron fotografías de las mismas y se analizaron.

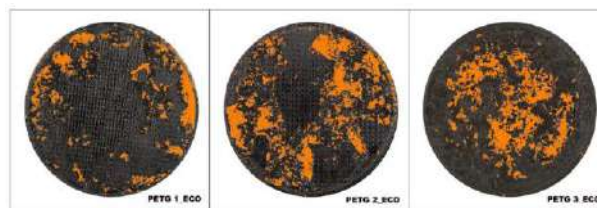


Figura 5. Ejemplo de espuma adherida sobre probeta de PETG con desmoldeante Ecolease.

En la Tabla 1 se resumen los resultados obtenidos tras el análisis de la cantidad de espuma adherida en la superficie de las probetas.

Tabla 1. Tabla resumen de los resultados de área de espuma retenida y % de espuma retenida final de todas las combinaciones material+desmoldeante

Material probeta	Tipo desmoldeante	Área sustrato (mm²)	Valor medio área espuma retenida (mm²)	Valor medio área porcentaje (%)	Desviación estándar
PETG	ECOLEASE	1432,0	178,9	12,5	3,7
PETG	GORAPUR	1432,0	126,5	8,8	5,7
PLA	ECOLEASE	1432,0	62,0	4,3	4,9
PLA	GORAPUR	1432,0	147,7	10,3	1,7
PLA 3D870	ECOLEASE	1432,0	28,1	2,0	2,6
PLA 3D870	GORAPUR	1432,0	17,7	1,2	1,0

Tras el análisis de los resultados de la cantidad de espuma adherida en todas las probetas ensayadas y el resumen general mostrado en la Tabla 1, se puede acreditar que el material y el desmoldeante que muestra una menor interacción con la espuma de poliuretano en lo respectivo a cantidad final de espuma presente en la superficie tras tres ciclos de desmoldeo es el PLA 3D870 + GORAPUR.

Rugosidad.

Los valores de rugosidad se midieron en las probetas vírgenes y tras tres pull-offs de las diferentes combinaciones material + desmoldeante, para observar si se producen cambios de rugosidad en el material tras estar en contacto con la reacción química que forma la espuma (Figura 6).

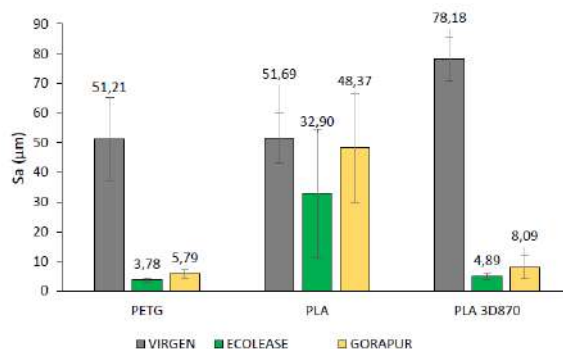


Figura 6. Valores de Sa en PETG, PLA y GORAPUR con las probetas vírgenes y tras tres pull-offs con ECOLEASE y GORAPUR

Lo que se puede destacar de estas gráficas es el descenso claro en los valores de S_a , tras los tres ciclos de espumado. Se produce tanto en S_a , y en los tres materiales empleados. Una posible explicación a este acontecimiento puede ser que la reacción entre el polioliol y el diisocianato genere un ataque químico al material impreso en 3D "alisándolo"

6. CASO DE APLICACIÓN PRÁCTICA: DISEÑO Y FABRICACIÓN DE UN COJÍN DE ASIENTO.

No podemos olvidar que este trabajo se ha llevado a cabo con la intención de comprobar que material y desmoldeante son los más útiles a la hora de crear un molde destinado al prototipado rápido de objetos de espuma de poliuretano. Como la espuma de poliuretano es ampliamente usada en la industria del automóvil, se ha visto conveniente fabricar un molde de cojín de asiento (motocicleta o coche) y ha sido impreso con el material que presenta el mejor comportamiento, el PLA 3D870 (Figura 7).

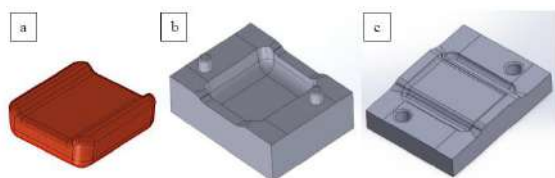


Figura 7. Prototipo de cojín (a), base molde cojín (b), tapa molde cojín (c).

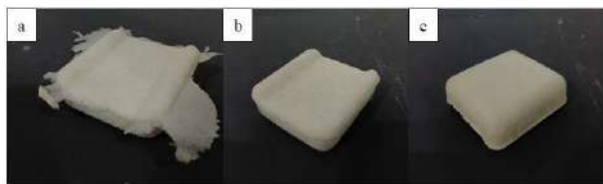


Figura 8. Pieza de espuma de poliuretano obtenida usando el desmoldeante GORAPUR y desmoldeante genérico grasiento. Pieza con rebabas (a), vista superior (b), vista inferior (c).

Las ventajas que presenta el prototipado rápido con la impresión 3D se muestra claramente en el ejemplo realizado.

- Teniendo en cuenta el coste del material PLA 3D870, el molde que nosotros hemos empleado cuesta fabricarlo 3,05 € y apenas pesa 160 g. Fabricar el mismo molde de aluminio nos costaría 8 € de material y pesaría 2 kg.

- El precio de la impresora empleada, una Ender 3 V2, cuesta alrededor de los 200€. Un centro de fresado CNC, decenas de miles de euros.

- Para manejar el centro de fresado es necesario contar con un operario cualificado y que se encuentre presente durante el proceso de fabricación. Para la impresión 3D únicamente son necesarias unas nociones básicas de diseño y no es necesario estar presente mientras funciona la impresora.

- Con el molde de aluminio se desperdicia una gran cantidad de material (viruta), mientras que con la fabricación aditiva no se generan desperdicios.

7. CONCLUSIONES.

1.- Los materiales de impresión 3D, impregnados con los agentes desmoldeantes empleados, son eficientes para el desmoldeo de espuma PUR.

2.- Observando los valores de fuerza de desmoldeo y cantidad de espuma adherida a la superficie de las probetas, queda evidenciado que los materiales poliméricos empleados (PETG, PLA y PLA 3D870) no pueden ser utilizados para el desmoldeo de espuma PUR sin que estén recubiertos de líquido desmoldeante.

3.- La fuerza, presión y energía de despegue aumenta a lo largo de los ciclos de espumado, siendo menor cuando el desmoldeante está recién rociado sobre la superficie de la probeta y aumentando conforme se somete a la probeta más pull-offs.

4.- La combinación de PLA 3D870 + GORAPUR muestra el mejor comportamiento en el desmoldeo de espuma de poliuretano, ya que con ella se obtienen los valores más bajos de fuerza, presión y energía de despegue y cantidad de espuma adherida.

8. REFERENCIAS.

- [1] A. Olietta, E. Pargoletti y G. Cappelletti, «A novel optimized mold release oil-in-water emulsion for polyurethane foams production,» *Journal of Molecular Liquids*, pp. 199-207, 2018.
- [2] P. Zentay, Z. Zoller, G. Arz y L. Vas, «Model for the calculation of demoulding force for polyurethane parts,» *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*, vol. 43, nº 2, 1999.
- [3] K. Ashida, *Polyurethane and Related Foams*, Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2006.
- [4] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox y P. J. Pigram, «Adhesion of polymers,» *Progress in Polymer Science*, vol. 34, nº 9, pp. 948-968, 2009.
- [5] K. Jangsoon, C. Jaedong y L. Yun-Soo, «Bonding of urethane reactants to aluminum surface,» *Journal of materials science*, vol. 40 (11), pp. 2789-2794, 2005.
- [6] C. E. Majewski, «Investigation and modelling of release behaviour of polymer moulds for polyurethane foam moulding,» *Loughborough University*, 2007.
- [7] M. Rigby, «Water-based SPMRAs: Improved productivity, quality and environmentally safe,» *Rubber World*, 2000.
- [8] V. E. Basin, «Progress in Organic Coatings,» *II-Union Scientific Research and Development Institute for Electrical Insulation*, vol. 12 (3), pp. 213-250, 1984.
- [9] M. Madrid, «Tecnología de la adhesión,» 2002.
- [10] Hubs, «Hubs,» 2020. [En línea]. Available: <http://www.hubs.com>.
- [11] C. Silbernagel, «Additive Manufacturing 101-4: What is material jetting?,» 2018. [En línea]. Available: <http://canadamakes.ca/what-is-material-jetting/>.
- [12] W. Shaw, «W.N. Shaw,» 2017. [En línea]. Available: https://wnshaw-com.translate.google.com/water-base-versus-solvent-base/?_x_tr_sl=auto&_x_tr_tl=es&_x_tr_hl=es&_x_tr_pto=op,wapp.

NORMAS DE PRESENTACION DE LA REVISTA “MATERIAL-ES”

A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²

¹Centro y dirección 1, antper@unizere.es

²Centro y dirección 2

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

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

1. EXTENSIÓN.

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

2. FORMATO GENERAL.

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

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

3. 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 mecanografiarán en mayúsculas y en negrita y serán numerados correlativamente. Los subencabezados, en su caso, deberán ir en minúsculas y subrayados.

7.- ECUACIONES Y FÓRMULAS.

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

8.- FIGURAS Y TABLAS.

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

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

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

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

Tabla 1. Composición química de los aceros.

9.- REFERENCIAS.

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

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

SCIENTIFIC JOURNAL "MATERIAL-ES" GUIDELINES FOR PRESENTATION

A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²

1 Group and address 1, antper@unizere.es

2 Group and address 2

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

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

1. EXTENSION.

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

2. GENERAL FORMAT.

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

Main text formatted in Times New Roman font size 10.

3. TITLE.

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

4. AUTHORS.

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

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

5. SUMMARY.

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

6. HEADINGS.

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

7. EQUATIONS AND FORMULAS.

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

8. FIGURES AND TABLES.

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

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

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

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

Table 1. Chemical composition of steels.

9. REFERENCES.

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

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