

Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

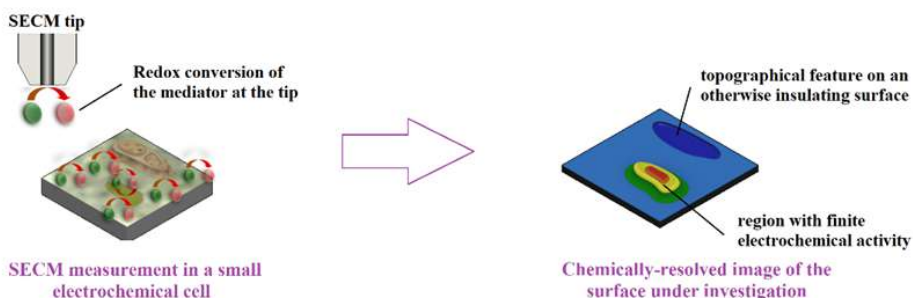




Imagen de Portada:

Imagen del Prof. R. M. Souto durante su conferencia plenaria en el CNMAT2024. Abajo: Imagen del alcance de la microscopía electroquímica de barrido para localizar reacciones de corrosión incipientes.

“Operando chemical imaging of corrosion reactions”

R. M. Souto

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

Premio Nacional SOCIEMAT Mejor Carrera Científica en Ciencia y Tecnología de Materiales Operando chemical imaging of corrosion reactions R. M. Souto	34
Análisis cinético del endurecimiento por precipitación en una aleación de Cu-33Ni-22Fe mediante medidas de microdureza E. Donoso; E. Vilches	37
Instantaneous ON/OFF potential measurements as a technique to evaluate the effectiveness of internal corrosion control of coated carbon steel water storage tanks with ICCP afforded V. Ojeda	41
Caracterización mediante técnicas de radiografía y tomografía de rayos X de microfoams metálicos producidos por fabricación aditiva láser D. Cuadra-Rodríguez; E. Solorzano; M. Ampudia	45

EDITORIAL

Durante el mes de junio, hemos podido disfrutar de una actividad enorme con la organización del II Congreso de Divulgación en Materiales, MaterDivulga 2024, celebrado en Toledo los días 12 y 13 de junio, y la XVII edición del Congreso Nacional de Materiales, CNMAT2024, celebrada en Málaga del 25 al 28 de junio. Ambos eventos han alcanzado un éxito extraordinario y permiten augurar gran éxito en las siguientes ediciones.

Por lo que se refiere al Materdivulga, esta es la 2ª edición del congreso, y ha reunido a más de 45 participantes de distintas partes de la geografía española. El Congreso ha sido organizado en el Campus de Fábrica de Armas de la Universidad de Castilla-La Mancha en Toledo, por Gloria Rodríguez Donoso, Juan José de Damborenea y Ana Romero, al frente del comité local, en el marco del proyecto Materland, liderado por la UCLM y SOCIEMAT. En él, se han impartido conferencias plenarias, invitadas, contribuciones orales y póster, y se han realizado otras actividades paralelas, incluyendo juegos, con una edición de un concurso “Pasapalabra” en materiales, talleres y hasta poemas. El éxito alcanzado demuestra que el congreso goza de una excelente salud y nos anima a comenzar los preparativos de la próxima edición que se celebrará el próximo año. El objetivo es realizar el congreso cada dos años, en años impares, alternándose con el CNMAT. La información del congreso se encuentra disponible en la web de SOCIEMAT, a través del enlace: <https://materland.sociemat.es/materdivulga-2024/>

Asimismo, se ha celebrado el CNMAT2024 en la Escuela de Ingenierías Industriales de la Universidad de Málaga organizado por Rodrigo Moreno, Amparo Borrell y María Isabel Santacruz, responsable del comité local, el cual ha realizado una formidable labor para permitir la celebración del evento en las mejores condiciones. El congreso ha tenido un gran impacto, con unos 520 inscritos, lo que ha valido el apoyo de las autoridades de la Universidad, la Escuela y el mismo alcalde de la ciudad, que asistieron a la inauguración. Como datos relevantes, señalar que el 33% de los participantes son jóvenes en formación, que existe un buen equilibrio de género, con una participación femenina del 45%, y que se han presentado unas 525 contribuciones, con 4 conferencias plenarias, 27 invitadas, 351 orales y 143 póster. También es interesante destacar la participación de personas de otros países, como Chile, Colombia, Brasil, Marruecos, Suiza, Argentina, Puerto Rico y Eslovaquia. La información del congreso se encuentra disponible en la web de SOCIEMAT, a través del enlace: <https://sociemat.es/xvii-congreso-nacional-de-materiales-malaga-2024/>

Finalmente recordar que una vez celebrados estos congresos, estamos ya volcados en la organización del FEMS EUROMAT 2025 que se celebrará en Granada del 14 al 18 de septiembre de 2025. Esperamos que sea un gran éxito y desde ya os pedimos a todos la máxima colaboración.

Premio Nacional SOCIEMAT Mejor Carrera Científica en Ciencia y Tecnología de Materiales

OPERANDO CHEMICAL IMAGING OF CORROSION REACTIONS

*R. M. Souto*¹

¹ Department of Chemistry, University of La Laguna, rsouto@ull.es

Summary: SOCIEMAT distinguishes outstanding scientific achievements in Materials Science and Technology through its National Award for the Best Scientific Career, that has been awarded to Prof. Ricardo M. Souto in 2024 to recognize excellence in corrosion research and technical contributions to the field of corrosion science and technology. His h-index is 55 according to Google Scholar and 46 according to Scopus.

Keywords: *Corrosion*; spatially-resolved corrosion; localized corrosion; passivity; galvanic corrosion; underfilm corrosion; corrosion protection; biomaterials characterization. *Electrochemical methods*; Conventional electrochemical techniques; electrochemical noise measurements; Scanning electrochemical microscopy; ion-selective microelectrodes; localized impedance; Scanning vibrating electrode technique; localized electrochemical impedance spectroscopy; combined atomic force and scanning electrochemical microscopies.

1. SHORT BIOGRAPHICAL DATA.

Ricardo M. Souto is Full Professor at the University of La Laguna (ULL, Canary Islands, Spain) since 2008. He received the MSc degree in Chemistry from ULL, and a PhD degree at the University of Utrecht (The Netherlands). The doctoral training focused on the study of the multistep reaction mechanism of electrode processes and the catalytic effect of adsorbable species using first and second order AC electrochemical techniques.

His return to ULL happened with the foundation of the Electrochemistry and Corrosion research group (ELECOR). Research focus was shifted to the study of localized corrosion processes in passive metals by using conventional electrochemical techniques in combination with surface characterization techniques, whereas also studying corrosion protection by corrosion inhibiting organic substances or applying polymeric barrier coatings.

Aware of the limitations of conventional electrochemical methods to analyse the origins of localized corrosion processes in passivated metals, in 1994 a fruitful collaboration was initiated for more than a decade with prof. G.T. Burstein at the University of Cambridge (UK), where the use of microelectrodes for the study of nucleation events of individual pitting on steels and titanium-based materials began, using electrochemical noise analysis techniques. Although major advances in the knowledge of the mechanism of localised corrosion were achieved, the need for microelectrochemical techniques with spatial resolution became evident. Then, activities focused on the application of scanning electrochemical microscopes and other combined near-field probes for the investigation of corrosion and corrosion protection processes, expanding from systems of industrial interest

to the biocompatibility of implant materials in the human body.

The electrochemical scanning microscope (SECM) was gradually introduced, proposing new operation modes for the study of interfacial reactions on reactive solid surfaces (namely, redox competition mode, combined potentiometric/ampereometric operation, the measurement of impedances in the probe conforming AC-SECM or Scanning Electrochemical Impedance Microscopy (SEIM), as well as combined AFM-SECM operation).

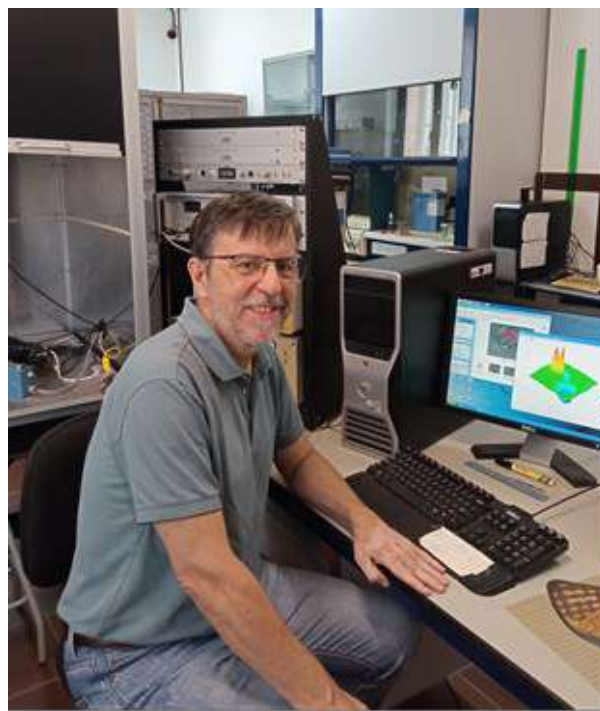


Figure 1. Prof. Ricardo M. Souto at his laboratory.

2. OPERANDO CHEMICAL IMAGING OF CORROSION REACTIONS

The function of most metallic components is ultimately limited by the loss of their properties due to corrosion. Corrosion refers to the investigation of environmentally induced degradation of a material that involves a chemical reaction. Research in Corrosion Science covers mechanisms of corrosion and passivation, methods to control corrosion, either by employing protection procedures such as corrosion inhibition and protective coating layers, or the development of novel processing techniques that would originate materials with improved surface properties.

Corrosion reactions are of an electrochemical nature, and despite their diversity they all initiate from sites with micro- and submicrometric dimensions, thus demanding operando techniques that resolve the heterogeneous processes occurring at metallic surfaces, either pristine or modified under surface modification or coating procedures. Advanced research is mainly directed to the better understanding of micrometer- and submicrometer-level chemical processes, the application of new instrumentation not previously available to enable the investigation of various phenomena, advances in materials modelling and simulation, and responding to new societal expectations concerning better quality of life (i.e., leading to more environmentally-friendly corrosion mitigation strategies, as well as producing tailored materials for specific environments and applications including a new generation of alloys and surface protection layers).

Innovative methods based on measurements of potential, current and electrochemical impedance by scanning electrochemical microscopy (SECM) allow revealing the early stages of localized corrosion reactions as well as characterizing the protective performance of coatings and inhibitor systems. These observations are fundamental for the accurate study of the electrochemical behaviour of materials under corrosion reactions.

SECM is a microelectrochemical method that most adequately addresses such demand, and it has been demonstrated to be very efficient to reveal corrosion reactions associated with pitting corrosion, metal dissolution, galvanic corrosion, dealloying, passivity and its breakdown, formation of corrosion inhibitor layers, transport processes through coatings, delamination and blistering. Metals, alloys, even surface modifications such as welds, have also been satisfactorily imaged. Very importantly, the versatility of SECM arises from the wide variety of techniques and operation modes that can be classified into amperometric, potentiometric and AC modes, as well as its inherent ability to be hyphenated to other surface analytical techniques such as atomic force microscopy (AFM).

3. THE ELECTROCHEMISTRY AND CORROSION RESEARCH GROUP OF THE UNIVERSITY OF LA LAGUNA.

The research group has gained its reputation in the scientific areas of Electrochemistry and Corrosion (ELECOR), mostly through the generation of new knowledge at the fundamental level, as well as developing new scientific methodologies for surface monitoring and characterization. In addition, research contracts on materials selection for specific applications and environments, detection of corrosion failure origin, materials rehabilitation and extended life-time expectancies, are frequently established with companies and governmental agencies in the Canary Islands (Spain). Thus, activities have been performed concerning cooling reactors in power stations, mechanical components in solar farms, durability essays of mirror lenses for astrophysical telescopes, corrosion processes in buildings, transport basis, roads, etc.

Yet the main area of expertise and highest reputation concerns the Application of scanning microelectrochemical methods in Corrosion Science, leading to assemble a rather unique laboratory where a number of SECM instruments designed to cover this wide range of SECM operation modes is distributed along other scanning microelectrochemical techniques, namely the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET), Scanning Ion Electrode Technique (SIET), Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy (LEIS) and Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM). A selection of main achievements is listed here:

- (1) Use of the microelectrode probe in the SECM in a device for the measurement of electrochemical noise, which allowed to record passivity currents with resolution below the pA range, making accessible the visualization of localized passivity breakdown for the first time (<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.04.018>).
- (2) Development of a new mode of operation for the SECM that uses alternating current and impedance analysis (SEIM). This has facilitated the detection of local variations in the surface conductivity of thin films on metals containing organic molecules with corrosion-inhibiting characteristics, a highly chemical sensitive method with superior lateral resolution than AFM and Kelvin probe (<https://doi.org/10.1002/cplu.201500398>).
- (3) Use of the SECM microscope probe as ion source for the controlled initiation of pitting corrosion processes at selected positions of a passivated metal surface at the submicrometer dimension, providing powerful tools for the investigation of the early stages of pitting corrosion phenomena (<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.11.017>).

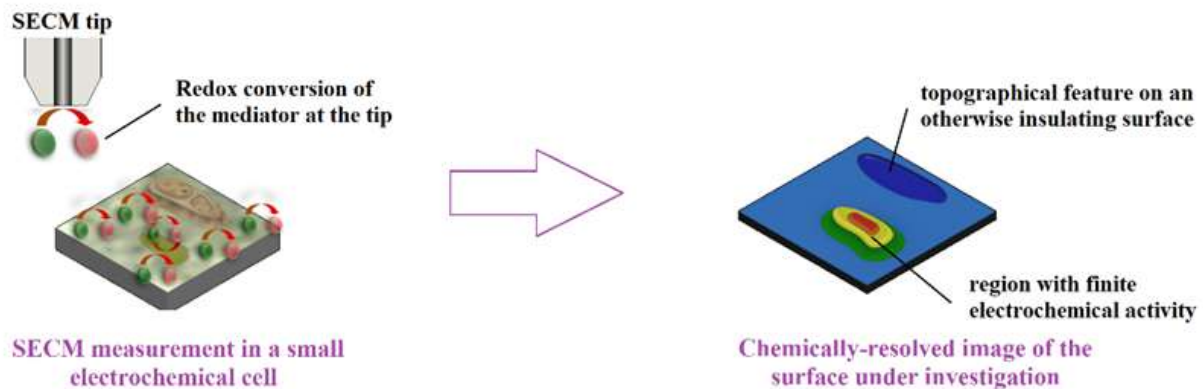


Figure 2. Scanning electrochemical microscopy (SECM) allow revealing the early stages of localized corrosion reactions as well as characterizing the protective performance of coatings and inhibitor systems.

- (4) Introduction of the potentiometric operation of SECM in corrosion science with enhanced chemical sensitivity and selectivity, by the construction of pH sensitive probes and solid contact ion-selective microelectrodes for faster acquisition rates (<https://doi.org/10.1149/2.001310jes>).
- (5) Development of multi-barrel probes with internal reference to avoid high electric field effects related to galvanic coupling reactions, interfering in the surface chemical analysis (<https://doi.org/10.1149/2.0671805jes>).
- (6) Combined AFM-SECM operation for the unambiguous monitoring of chemical and morphology evolution during the early stages of metal dissolution at the submicrometer range (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.042>).
- (7) Monitoring of transport processes through insulating polymer layers relevant to coating swelling and early blister formation at the metal/coating interface (<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.06.002>).
- (8) Development of a new method based on the use of the redox competition SECM mode established during oxygen consumption upon corrosion reaction, for the detection of chemical activity around defects, pores and cut-edges of metal-coating systems (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.192>).
- (9) Introduction of potentiometric SECM for the characterization of composite coating systems for corrosion protection (<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.06.002>).

ANÁLISIS CINÉTICO DEL ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN EN UNA ALEACIÓN DE Cu-33Ni-22Fe, MEDIANTE MEDIDAS DE MICRODUREZA

E. Donoso¹, E. Vilches¹

¹Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química Biotecnología y Materiales; edonos@ing.uchile.cl

Resumen: Mediante medidas de microdureza Vickers se estudió el endurecimiento por precipitación de una solución sólida de Cu-Ni-Fe, templada desde 1173 K con posterior tratamiento de envejecimiento a diferentes temperaturas y tiempos de recocido. Los parámetros cinéticos se calcularon a partir del análisis de las curvas de microdureza, las relaciones de Mehl-Johnson-Avrami para condiciones isotermales, curvas de Arrhenius y funciones cinéticas integradas. La cinética isothermal de la reacción de precipitación puede representarse satisfactoriamente mediante una función cinética global basada en un parámetro macroscópico (microdureza).

Palabras clave: Aleaciones de Cu-Ni-Fe, cinética, microdureza Vickers, precipitación, endurecimiento

1. INTRODUCCIÓN.

Numerosas aplicaciones (por ejemplo, cables y alambres para uso magnético, electrodos y mordazas de soldaduras por resistencia, conectores eléctricos, intercambiadores de calor, etc.) requieren de materiales microestructuralmente estables con alta resistencia mecánica, en combinación con una alta conductividad eléctrica y/o térmica. Para todas estas aplicaciones el metal más promisorio es el cobre, debido a su elevada resistencia a la corrosión y a su alta conductividad eléctrica y térmica. Sin embargo, se requiere incrementar su resistencia mecánica, incremento que se puede lograr mediante la formación de precipitados binarios y/o ternarios de extrema fineza resistentes a ser cortados por las dislocaciones, lo que le confiere al material un elevado límite de fluencia.

En general, las aleaciones de Cu-Ni son ampliamente utilizadas en la industria química y naval, debido a su alta resistencia a la corrosión electroquímica. Para mejorar la resistencia mecánica, sin disminuir en demasiado la conductividad eléctrica y térmica, se ha utilizado mecanismos de endurecimiento por precipitación. Sin embargo, las aleaciones de Cu-Ni forman solamente soluciones sólidas, es decir una sola fase sólida homogénea cúbica de caras centradas. Por lo tanto, para lograr el efecto de endurecimiento por precipitación en estas aleaciones (Cu-Ni), es necesario agregar un tercer componente, por ejemplo, Fe [1,2]. De acuerdo al diagrama ternario Cu-Ni-Fe [3], a temperaturas inferiores a 820 K, en la región cercana a Fe-Ni, se encuentra una superred estable de la fase FeNi₃, cúbico con parámetro de red de 1,08 nm. Por otra parte, para aleaciones de Cu-30Ni-25Fe [4], envejecidas por sobre 870 K, se observa una descomposición espinodal con estructuras alternativas de fases ricas en Cu y fases ricas en Fe-Ni. La mayoría de estos estudios han sido realizadas usando técnicas de análisis térmico,

en particular Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) [5-7].

En el presente trabajo se pretende obtener información adicional sobre el mecanismo del proceso de precipitación de la(s) fase(s) responsables del endurecimiento de una aleación Cu-33Ni-22Fe (% en peso), utilizando medidas de microdureza Vickers.

2. ANÁLISIS CINÉTICO.

El análisis cinético de una reacción puede realizarse a partir de las relaciones de Mehl-Jonson-Avrami (MJA), las que generalmente son utilizadas para reacciones heterogéneas. De acuerdo a este modelo cinético, la velocidad de reacción puede expresarse como [7,8]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-\frac{1}{n}} \quad (1)$$

donde α es la fracción reaccionada ($\alpha = 0$ para el inicio de la reacción y $\alpha = 1$ para el final de la reacción), n es una constante que depende del modelo de reacción, t el tiempo de reacción, E la energía de activación, R la constante de los gases, T la temperatura y k_0 es el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius:

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

Uno de los métodos que ha sido usado para estudiar el comportamiento cinético de la precipitación en aleaciones metálicas, bajo condiciones no isotermales, es el análisis térmico, en particular calorimetría diferencial de barrido (DSC). Integrando la ecuación (1) de Mehl-Jonson-Avrami, bajo condiciones no isotermales [9] se tiene:

$$\alpha = 1 - \exp[-(k_0 \theta)^n] \quad (3)$$

donde θ es el tiempo reducido (tiempo a la cual la reacción se completa a una temperatura infinita) e igual a $\frac{T^2R}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$, β es la velocidad de calentamiento lineal [9]. Las energías de activación E , mediante DSC, se pueden evaluar a partir del método de Kissinger modificado [10]:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p} + \ln\left(\frac{E}{Rk_0}\right) \quad (4)$$

donde T_p es la temperatura del pico de las curvas DSC (temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima).

Para condiciones isotermales (reacción a temperatura constante), la cinética se puede analizar integrando la relación de Mehl-Jonson-Avram (ecuación 1) [7,8]:

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}} = kt \quad (5)$$

Entonces, el análisis cinético del endurecimiento por precipitación, bajo condiciones isotermales, definido por la ecuación (5), es posible realizarlo mediante medidas de microdureza Vickers, evaluando en un proceso de precipitación el cambio isothermal de la microdureza en función de la temperatura y tiempo de envejecimiento, principal objetivo de este estudio.

Si se considera que la microdureza cambia proporcionalmente con la fracción de precipitados que se forman, es posible evaluar la fracción reaccionada α mediante la siguiente relación [7]:

$$\alpha = \frac{H_v(t) - H_{v0}}{H_{vm\acute{a}x} - H_{v0}} \quad (6)$$

donde H_{v0} es la microdureza de la muestra inicialmente templada, $H_{vm\acute{a}x}$ es la microdureza cuando se considera que la reacción se ha completado, y $H_v(t)$ es la microdureza a un tiempo de recocido t .

Por otra parte, las condiciones de máximo endurecimiento durante el envejecimiento isotermales se pueden describir mediante curvas de Arrhenius:

$$t = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (s) \quad (7)$$

Mediante la relación de Arrhenius, se pueden evaluar los tiempos requeridos para alcanzar el máximo endurecimiento de la matriz (estado de equilibrio) debido al tratamiento de envejecimiento a distintas temperaturas de recocido. De esta manera podemos evaluar la energía de activación E de la reacción.

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

La aleación fue preparada a partir de cobre electrolítico (99,95 %), Fe y Ni de alta pureza, en un horno de inducción (en atmósfera inerte de Ar). El lingote obtenido fue homogenizado a 1173 K durante 24 horas (en atmósfera inerte). El análisis químico del material indica que su composición es de Cu-31,7%wt.Ni-21,47%wt.Fe (Cu-32,8 at.% Ni-22,3 at.% Fe), usando en general como Cu-33Ni-22Fe.

Las medidas de microdureza Vickers se realizaron a temperatura ambiente en un microdurómetro Duramin - 1/2 Struers de alta precisión, aplicando una carga de 1,96 N durante 10 s. Cada valor de microdureza corresponde al promedio de 10 medidas, con una desviación estándar de aproximadamente un 2%.

Las temperaturas de recocido usadas, después del temple a 1173 K, fueron 710, 740, 770 y 810 K, las cuales están comprendidas en el intervalo de las temperaturas de inicio y fin de la reacción del pico exotérmico de las curvas DSC, que correspondería a la formación del precipitado $FeNi_3$, descrito en una publicación anterior de uno de los autores [5].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La Figura 1 muestra la variación de la microdureza en función del tiempo de envejecimiento a las temperaturas de 810, 770, 740 y 710 K.

Se puede observar que los valores de dureza Vickers, para todas las temperaturas de recocido, aumentan con el tiempo hasta alcanzar un valor máximo.

Estos valores son indicativos de que en cada caso se alcanza un grado de precipitación de equilibrio, que de acuerdo a la literatura [3,5] corresponderían a la fase $FeNi_3$.

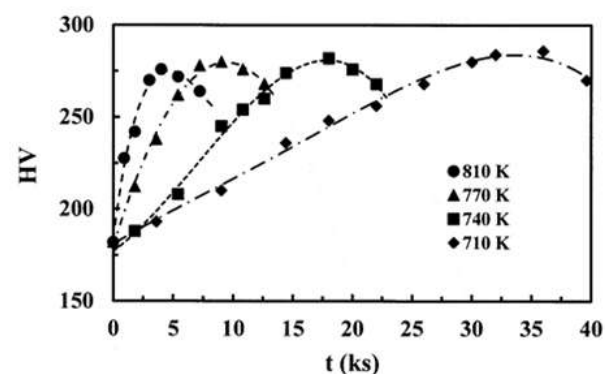


Figura 1. Microdureza Vickers de la aleación en estudio, en función del tiempo de recocido a las temperaturas de envejecimiento que se indican.

Con fin de realizar una evaluación cuantitativa de la cinética de precipitación, las curvas de la Figura 1 se transformaron en curvas isotermales de conversión mediante la ecuación (6), desde el tiempo inicial hasta el tiempo donde ocurre el endurecimiento máximo. Estas curvas se muestran en la Figura 2 para las diferentes temperaturas de recocido.

La energía de activación E fue evaluada utilizando curvas de Arrhenius (ecuación 7): $\ln(t) = \ln(A) + (E/RT)$. La gráfica de $\ln(t)$ versus $1/T$ se muestra en la Figura 3, donde la pendiente de la recta corresponde a E/R , obteniéndose un valor de $E = 102,3$ kJ/mol, y un valor de la constante pre-exponencial $A = 1 \times 10^{-3}$.

El valor de la energía de activación obtenida por este método resultó inferior que las energías de difusión de Ni en Cu ($= 198$ kJ/mol [11]) y Fe en Cu ($= 218$ kJ/mol

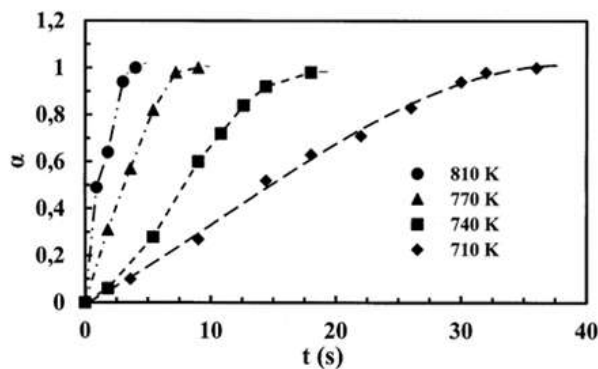


Figura 2. Fracción reaccionada α obtenida a partir de las medidas de microdureza en función del tiempo de recocido, de acuerdo a la ecuación (6).

[11]), debido a la fuerte contribución de las vacancias introducidas durante el temple [5,6], y del mismo orden de magnitud del valor obtenido a partir de curvas calorimétricas, para la misma aleación, evaluada en una publicación anterior de uno de los autores [5].

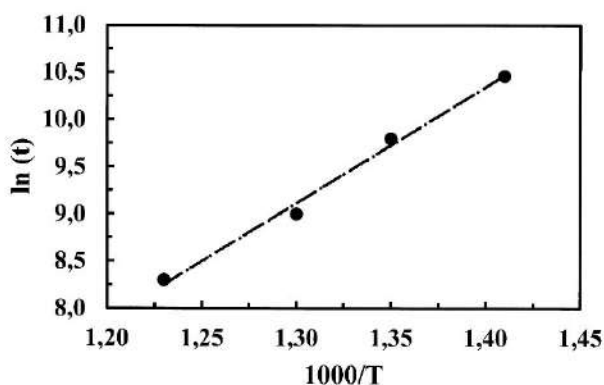


Figura 3. Gráfico de la relación de Arrhenius (ecuación 7) utilizado en la evaluación de la energía de activación.

Mediante gráficos $\ln \ln[1/(1-\alpha)]$ versus $\ln(t)$ utilizando la ecuación (5), escrita como $\ln \ln[1/(1-\alpha)] = n \ln(k) + n \ln(t)$, y los valores de las fracciones reaccionadas obtenidas mediante la ecuación (6) (Figura 2) se evaluó el valor de la constante n a partir de las pendientes de las curvas. Las gráficas resultantes se muestran en la Figura 4, obteniendo valores de n entre 1,1 y 1,6 con un valor promedio de $n = 1,5$ y un valor de k promedio de $1,5 \times 10^{-4}$.

De acuerdo a la literatura [12-15], el valor promedio de n ($= 1,5$) se puede interpretar como un proceso de crecimiento a partir de núcleos pre-existentes de tamaño no despreciable, los que podrían tener lugar durante el enfriamiento de las muestras. Por otra parte, un valor cercano a la unidad se puede asociar a un proceso de nucleación y crecimiento a partir de una solución sólida.

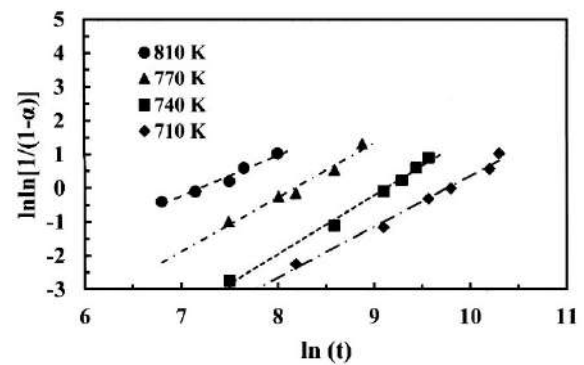


Figura 4. Gráfico de $\ln \ln[1/(1-\alpha)]$ obtenido a partir de la figura 2 en función de $\ln(t)$, de acuerdo a la ecuación (5).

5. CONCLUSIONES.

En análisis de los resultados anteriores permiten concluir que:

La energía de activación encontrada resultó ser inferior a las energías de difusión de Ni en Cu y de Fe en Cu, debido al aporte de las vacancias introducidas durante el temple.

El valor obtenido de la constante n puede sugerir que la formación del precipitado (FeNi_3) ocurre a través de un proceso de crecimiento a partir de núcleos pre-existentes.

El análisis cinético isotérmico de la reacción de precipitación que ocurre en la aleación estudiada, se puede representar satisfactoriamente mediante funciones basados en parámetros macroscópicos (medidas de microdureza).

6. AGRADECIMIENTOS.

Los autores desean agradecer a la Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química Biotecnología y Materiales, por las facilidades otorgadas para el desarrollo de esta investigación.

7. REFERENCIAS.

- [1] K. Nakanishi, H. Suzuki, T. Jpn. Met. 15(1974)435-440.
- [2] J.F. Shevakin, M.J. Tsy-pin, Adv. Performance Mater 4(1997)233-237.
- [3] V. Reghavan, J. Phase Eq. Diff. 25(2004)547-549.
- [4] H.X.Li, X.J. Zhao, S.M. Hao, J. Mater. Sci. 36(2001)779-784.
- [5] E. Donoso, Rev. Metal. 50(2014) e020.
- [6] E. Donoso, M.J. Diáne-z, J.M. Criado, Rev. Metal. 55(2019) e157.
- [7] E. Donoso, G. Díaz, J.M. Criado, J. Thermal Anal. Cal. 91(2008)491-495.

- [8] J.Burke, The Kinetic of Phase Transformations in Metals, ed. Pergamon Press, 1965, p. 45-52.
- [9] A. Varschavsky, E. Donoso, J. Thermal Anal. Cal. 74(2003)41-56.
- [10] E.J. Mittemeijer, L. Cheng, P.J. Van der Shaff, C.M. Brakman, B.M. Korevaar, Metall. Trans. 19A(1988)925-932.
- [11] A.M. Brown, M.F. Ashby, Acta Metall. 28(1980)1085-1101.
- [12] J.W. Christian, The Theory of Transformation of Metals and Alloy, ed. Pergamon Press, 1971, p. 534-542.
- [13] J.M. Criado, A. Ortega, Acta Metall. 35(1987)1775-1721.
- [14] L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, J.M. Málek, J. Non-Cryst. Solids 320(2003)84-91.
- [15] E. Donoso, Rev. Metal. 37(2001)492-498.

INSTANTANEOUS ON/OFF POTENTIAL MEASUREMENTS AS A TECHNIQUE TO EVALUATE THE EFFECTIVENESS OF INTERNAL CORROSION CONTROL OF COATED CARBON STEEL WATER STORAGE TANKS WITH ICCP AFFORDED

V. Ojeda¹

¹ Doctorate in Construction and Production Engineering. victant.vog@gmail.com
Victoriano Ojeda Engineering Consultants

Abstract: In freshwater tanks, corrosion activity on internal wetted surfaces usually results in concentrated pitting attack, which leads to quicker wall penetration than if the corrosion was more uniformly distributed on the metal surface. This is particularly true on tank interiors that are coated, where the corrosion attack is accelerated at holidays or voids in the coating. The attack is initiated by the development of anodic and cathodic areas on the submerged metal surfaces. The anodic areas (e.g., location of coating holiday) will suffer accelerated corrosion (metal loss), whereas the cathodic areas will not corrode. The corrosion is often made even worse by the small anode-large cathode area effect. There are a number of mechanisms that can initiate and sustain corrosion of the submerged steel in water tanks. As a second corrosion barrier, and above all to avoid the problems described as a result of the application of the coating as a first barrier, the elevated water tank in question has afforded an impressed current cathodic protection system. There are two rectifiers. One for the bowl area and another for the riser area of the water tank.

Keywords: Immersed structure, IR free potential (EIR free) - Polarized potential criterion, Protection current (I_p), Permanent reference electrode, Impress Current Cathodic Protection. Coating Holiday (CH). "Native" potential measurements (nP).

1. INTRODUCTION.

Corrosion is so common because most metals, such as carbon steel, are more stable as compounds than as pure metals. This is because they have a desire to move from a high energy "unstable" state to a lower energy "stable" state. A metal structure immersed in water is cathodically protected when there is a negative polarized potential of at least 850 mV with respect to a copper/copper sulphate reference electrode in contact with the electrolyte [1]. This criterion is based on the fact that the current required to protect the internal parts of carbon steel tanks must be sufficient to keep the potential of the metal at least as electro-negative as the region of stability for the metal at a given pH. See Pourbaix diagram Figure No. 1[2].

The concept of ON/OFF potentials as a corrosion control technique is based on the principle that when the CP is turned off, the IR component in the potential measurements decays almost instantaneously, but the structure-water interface polarization decays slowly over hours/days depending on a number of factors. These factors are beyond the scope of this article.

Underprotection caused by low current output can result in corrosion deterioration of the tank walls and severe pitting in the coating. Unlikely, overprotection caused by excessive current output can result in coating delamination, blistering, and eventually complete coating failure. Therefore, proper potential control is a fundamental factor in preventing corrosion damage inside the tank, both in the steel and in the coating.

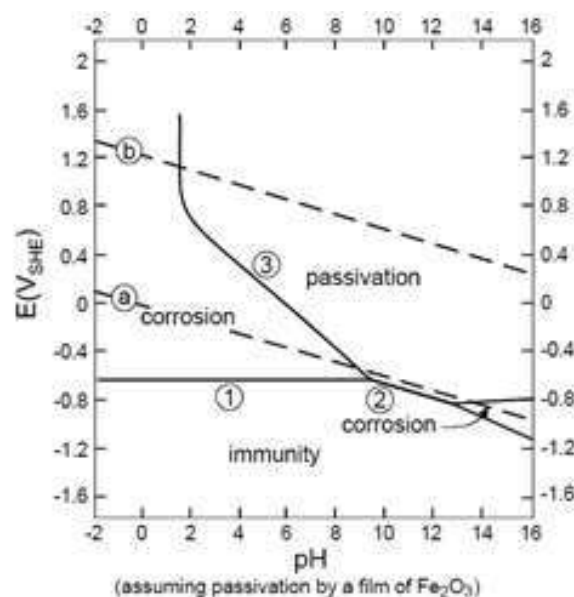


Figure 1. Pourbaix diagram (equilibrium E vs. pH) with the thermodynamic conditions of corrosion, immunity, and passivation of iron. [2]

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE.

2.1. Epoxy Coated Welded Carbon Steel Structure to be protected.

The subject tank, constructed of carbon steel, is of the ellipsoidal elevated type with a basin 15 m in diameter and a wet riser 40 m in length. Since the steel tank is exposed to the stored water, it would be subject to corrosion. To mitigate this corrosion, coatings were

applied to the internal surfaces at the time of construction. The coatings applied are based on a three-coat epoxy compound. The experimental procedure began after commissioning of the cathodic protection system described in this article. Potential readings and rectifier operating values were recorded periodically. Key observations are summarized in this article based on actual data collected from this elevated water tank, which is still in service today.

2.2. Rectifier Output.

The DC output levels of the rectifiers were recorded using a Fluke Model 87-V multimeter. To record the voltage, the meter was set to DC volts and the test leads were placed in contact with the rectifier output lugs. To record the current output, the meter was set to DC millivolts and high resolution. The meter clips were then connected across the rectifier panel shunts. The recorded DC voltage drop was multiplied by the shunt factor to calculate the current output. There are two rectifiers in use: One for the tank shell and one for the riser.

2.3. Installed Rectifier Capacities in our Case of Study.

Riser Rated Rectifier DC Output: 50 Volts 5 Amperes.
Bowl Rated Rectifier DC Output: 50 Volts 20 Amperes.

2.4. Anode Current.

For the bowl area of the elevated water tank, the Fluke meter was set to DC millivolts and high resolution. The meter clips were then placed over the shunt prongs in the test box. The value registered on the meter was divided by 10 to calculate the current in amperes. Twelve mixed metal oxide (MMO) anodes are suspended in the tank. Individual cables feeding the twelve anodes run in conduit to an anode bond box mounted between the rectifier units. Control circuits in the rectifier measure the voltage difference between the reference cells and the tank. The controllers then adjust the DC output of the rectifier to achieve the setpoint potential measurements. The setpoint potential is adjusted using the knob on the front panels of the rectifier.

For the riser area of the elevated water tank, the Fluke meter was set to DC millivolts and high resolution. The meter clips were then placed over the shunt prongs in the test box. The reading on the meter was multiplied by 5 and divided by 60 to calculate the current in amps. A string of 3mm diameter MMO anodes is suspended in the riser. The control circuits in the rectifier measure the voltage difference between the reference cells and the tank. The controllers then adjust the DC output of the rectifier to achieve the target potential measurements. The setpoint potential is adjusted using the knob on the rectifier front panels.

2.5. Potential Measurement.

Potential measurements were recorded using stationary and portable copper/copper sulfate reference cells. The

Fluke meter was set to DC volts. For the permanent stationary cells, the voltmeter test leads were used to contact the cell and tank test leads in the rectifiers. The positive lead contacted the tank structure and the black lead contacted the reference cell. Synchronized current interrupters were used to record "instant off" potentials. When the rectifier is off, there is no DC current in the water and the cell potential is that of the protected steel. A current interrupter had been placed in the negative circuit of the riser rectifier, synchronized with another current interrupter in the negative circuit of the bowl rectifier. An interruption cycle of 20 seconds on and 2 seconds off was used.

3. RESULTS AND DISCUSSION.

3.1. Initial Tests as the Tank was filled with water.

Once the tank was in service, "native" potential measurements were recorded using stationary and portable reference cells in the bowl and riser. There are 4 stationary cells. Two in the bowl and two in the riser. In the bowl, they are located on the tank wall and on the bottom. See Figures 2 and 3. In the riser there are two more, one at the higher part and one at the bottom.

The portable cells were manually inserted from the manhole at the top of the tank (44 m high). They were lowered every 1 m and native potentials were recorded. Native potential measurements ranged from -559 to -695 mV and were indicative of freely corroding carbon steel. See tables 1 and 2.

After the native potential measurements were recorded, the rectifiers were energized. The AC input was checked and found to be 208 V. Each unit was then energized and the potential set points were adjusted. The set points were -1110 mV in the bowl and -1100 mV in the riser. Potential set points have been assigned to the reference cells at the end of the bowl (stub) and the bottom of the riser. The cathodic protection systems were then allowed to operate for one week before recording instant off potentials.

Table 1. Native potentials and On/Off potentials mV CSE. BOWL

	NATIVE	On Potential	Off Potential
1	- 690	-	-
2	- 690	-	-
3	- 690	- 1251	- 1050
4	- 689	- 1252	- 999
5	- 686	- 1251	- 949
6	- 686	- 1250	- 999
7	- 687	- 1243	- 1068

After this period of operation, the bowl rectifier unit operated at 1.45 V and 0.005 A, and the riser rectifier unit operated at 1.83 V and 0.035 A. Each of the anode circuits produced the desired current. The low current demand is a tribute to an excellent coating application. Synchronized circuit breakers were used in both rectifier units. "On" and "Instant Off" potential

measurements were then recorded using the permanent and portable reference cells. To achieve effective corrosion control throughout the riser, an additional anode is required. The new anode was to be 15 m. along with 15 m. feet of #10 HMWPE pig tail.

Table 2. Native potentials and On/Off potentials mV CSE. RAISER

	NATIVE	On Potential	Off Potential
1	- 695	- 1225	- 1046
2	- 686	- 1211	- 1012
3	- 672	- 1182	- 890
4	- 658	- 1163	- 950
5	- 643	- 1142	- 926
6	- 641	- 1127	- 965
7	- 629	- 1119	- 917
8	- 619	- 1122	- 920
9	- 609	- 1129	- 922
10	- 600	- 1136	- 982
11	- 591	- 1143	- 882
12	- 584	- 1139	- 969
13	- 577	- 1143	- 943
14	- 572	- 1140	- 941
15	- 568	- 1130	- 824
16	- 565	- 1127	- 930
17	- 560	- 1123	- 823
18	- 559	- 1116	- 967
19	- 559	- 1130	- 841
20	- 559	- 1122	- 946
21	- 560	- 1122	- 880
22	- 561	- 1125	- 921
23	- 562	- 1124	- 925
24	- 566	- 1123	- 976
25	- 566	- 1125	- 910
26	- 565	- 1134	- 930
27	- 564	- 1126	- 919
28	- 571	- 1117	- 950
29	- 563	- 1100	- 820
30	- 563	- 1093	- 762
31	- 562	- 1073	- 737
32	- 560	- 1050	- 855
33	- 563	- 1005	- 780
34	- 563	- 937	- 797
35	- 563	- 823	- 750
36	- 563	- 715	- 626

Instant-off potential measurements within the bowl ranged from -949 to -1068 mV. All test points within the bowl met NACE criteria for effective corrosion control [1]. See Table 1.

Instant Off potential readings within the riser ranged from -626 to -1046 mV. Below a depth of 27 m, near the bottom of the riser, the protection levels drop off. This indicates that the original anode assemblies within the riser are too short. The anode material should be 3mm mixed metal oxide with an anchor weight. The anode would be spliced to the existing riser anode in the splice box on the tank roof. See Table 2.

3.2. Test during the maintenance and operation period.

One of the bowl reference cells, the one in the lower area #4 (stub), appears to be damaged or sensitive to a coating defect. See Figure 2.

Table 3. Rectifier readings in October 2021. Two years after tank commissioning. Current/volt outputs and on/off potential readings. Setpoint -1100 mV CSE

BOWL	
1,57 V	0,077 A
Cell at stub	-1073 / -675 mV
Cell at wall	-1501 / -1109 mV

Table 4. Rectifier readings from Feb 2024. Current/volt outputs and on/off potential readings. Setpoint -1100 mV CSE

BOWL	
1,60 V	0,033 A
Cell at stub	-950 / -622 mV
Cell at wall	-----



Figure 2. Permanent reference cell #4 (stub) of the bowl area inside the elevated water tank prior to commissioning.



Figure 3. Permanent reference cell #3 near the wall of the bowl area inside the elevated water tank prior to commissioning.

The cell #3 near the bowl wall, sometimes works and sometimes does not. See the figure 3. The reason why this cell does not work may be because the water level in the tank is not high enough to submerge the reference cell. If the reference cell is not submerged in the water, the potential cannot be read. The times when this cell shows a consistent reading is when the tank rectifier is providing a current greater than 70 mA. See tables 3 and 4. The more metallic structure is protected, the more cathodic protecting current is delivered.

Table 5. Rectifier readings of October 2021. Current/Volt outputs and on/off potential readings. Set point -1100 mV CSE

RISER	
1,72 V	0,243 A
Cell at bottom	-1080 / -725 mV
Cell at top of riser	-1500 / -1038 mV

Table 6. Rectifier readings of Feb 2024. Current/Volt outputs and on/off potential readings. Set point -1100 mV CSE

RISER	
1,72 V	0,375 A
Cell at bottom	-1070 / -716 mV
Cell at top of riser	-1530 / -1094 mV

The rectifier systems are designed to adjust the current output to maintain the tank to water potential at a preset constant value required for effective corrosion control. The current output values recorded after initial start-up will increase as a function of time as shown in Tables 5 and 6. This is due to the degradation of the riser coating and therefore an increase in bare structure to be protected. The reference cell at the bottom is located at a depth of 30 m. It is observed that IR free potential does not still satisfy the criterion of at least 850 mV with respect to a copper/copper sulphate reference electrode in contact with the electrolyte, See tables 5 and 6. The implementation of the recommendation to provide an auxiliary anode would have increased the level of protection and thus met the NACE criteria. [1]

4. CONCLUSIONS.

For potable water storage tanks, impressed current cathodic protection is the most common method employed for corrosion control. With this type of system, current is delivered from a DC power supply connected to relatively inert electrodes or anodes. Current is forced to flow from the electrode, through the electrolyte, to the metal surface. The major advantage of this type of cathodic protection system is the ability to adjust the amperage of the CP for changing water chemistry within the water tank and modified surface conditions of the metallic structure being protected.

Tables 5 and 6 show inadequate protection at the bottom of the riser. To achieve effective corrosion protection at

the bottom of the riser, it is again strongly recommended that an additional anode assembly be installed inside the riser that extends to the bottom. The addition of a new anode wire to the existing positive anode will allow meeting the NACE criteria [1].

The relationship between cathodic protection and coatings inside a potable water storage tank is symbiotic. While cathodic protection mitigates corrosion at pinholes, voids and holidays, the coating electrically insulates most of the tank interior, allowing the cathodic protection system to operate at a much lower voltage level. The current required for cathodic protection is significantly reduced when coatings are used. The coating system should be compatible with the cathodic protection system. [3]

It is observed that the output current of the riser rectifier has increased significantly over time. A greater increase in the protection current indicates a greater area to be protected. Therefore, to maintain the same level of protection, the metal surface area have had to be increased. Even the best protective coating systems cannot prevent corrosion indefinitely. However, when cathodic protection is afforded to a coated tank, the benefit to owners of combining the benefits of a protective coating with cathodic protection is significant, doubling or even tripling the life of the coating. As a result, tank owners see cathodic protection as a cost-effective way to protect their investment in their storage tanks and protective coating systems. [3]

The times when reference cell No.3 gives a consistent reading is when the tank rectifier is supplying a current greater than 70 mA. If this cell fails and the one at the bottom does not give us protection readings, we will not have any accuracy of the tank protection level.

Replacing reference cell #4 would indicate if there are cracks in the coating or if the reference cell is damaged. If the reading remains outside the NACE criteria, there would be a holiday in the coating. Re-introducing portable cells from the top of the tank and recording instant off readings every meter, as was done when the tank was commissioned years ago, would give a very rough assessment of the condition of the coating and the inside walls of the tank.

5. REFERENCES.

- [1] NACE Standard SP0388 – 2014. Impressed Current Cathodic Protection of Internal Submerged Surfaces of Carbon Steel Water Storage Tanks. EEUU
- [2] MIL-HDBK-Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston, EEUU, TX, 1974, p.314.
- [3] Cathodic Protection for Steel Water Storage Tanks Pocket Field Guide by David H. Kroon, edited by American Water Works Association – 2017. ISBN: 978-1-625-76224-5

CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TÉCNICAS DE RADIOGRAFÍA Y TOMOGRAFÍA DE RAYOS X DE MICROFOAMS METÁLICOS PRODUCIDOS POR FABRICACIÓN ADITIVA LÁSER

D. Cuadra-Rodríguez¹, E. Solorzano¹, M. Ampudia²

¹Novadep NDT Systems, Calle Castaño 10, 47193 La Cistérniga (Valladolid, España), daniel.cuadra@novadep.com

²AENIUM Engineering S.L, Calle Pedro de Rivera 19, 47151 Boecillo (Valladolid, España), m.ampudia@aenium.es

Resumen: Este trabajo se centra en el estudio mediante técnicas de imagen RX de un nuevo material poroso fabricado mediante tecnología PBF, los microfoams. En concreto, en este trabajo se ha recurrido a las técnicas de radiografía y tomografía para su análisis y caracterización de una manera no destructiva. En primer lugar, se ha producido un amplio set de muestras con diferentes parámetros con el objetivo de generar estructuras porosas (microfoams) mediante fabricación aditiva. Después se han empleado técnicas basadas en Rayos X para evaluar y caracterizar la estructura microfoam con el objetivo de optimizar los parámetros de fabricación en busca de componentes de acero más ligeros. Se han tomado como referencia parámetros como la densidad, el tamaño de poro y la densidad de poros. Por último, se ha testado la detectabilidad de la técnica de tomografía en el análisis de estructuras microfoam cuando se encuentra inmersa dentro de un sólido.

Palabras clave: fabricación aditiva láser, acero, microfoam, radiografía, tomografía.

1. INTRODUCCIÓN.

La fabricación aditiva (AM) en metales mediante láser o PBF (por sus siglas en inglés, *Power Bed Fusion*) es una técnica que está generando mucho interés en los últimos años, sobre todo por su inminente incorporación a la industria de producción de componentes metálicos. Gracias a su precisión y versatilidad, la fabricación aditiva permite producir piezas con geometrías complejas al mismo tiempo que se reduce la cantidad de material empleado. Esto unido a la automatización del proceso y a la reducción del tiempo de ciclo con respecto al mercado tradicional, hacen que muchas industrias como aeroespacial, aeronáutica, automoción o médica hayan incorporado la fabricación aditiva en sus procesos.

Dentro de la producción de piezas metálicas, uno de los componentes más usados es el acero debido a sus excelentes propiedades mecánicas, buena conductividad térmica y resistencia a la corrosión, que lo hacen idóneo en muchas aplicaciones [1]. De forma similar, el acero ha sido uno de los metales más empleados también durante el auge de la fabricación aditiva [2].

La fabricación aditiva presenta una serie de ventajas competitivas que le hacen posicionarse en el mercado industrial presente y futuro, sin embargo, existen ciertos inconvenientes durante el proceso de fabricación. Por ejemplo, es necesario optimizar el ciclo de producción ya que es típicamente unitario o en lotes de unidades reducidas. Además, de forma intrínseca al proceso de fusión suelen aparecer defectos generalmente no deseados en forma de poro. Algunos trabajos tratan de evitar la defectología optimizando los parámetros de fabricación [3], y otros en cambio estudian cómo

controlar la porosidad emergente para crear nuevos materiales basados en estructuras metálicas porosas [4], [5].

Este tipo de estructuras porosas se denominan microfoam, y están formadas por poros distribuidos entre decenas o centenas de micras permiten el diseño de materiales más ligeros, con unas propiedades mecánicas razonablemente buenas y con mayor control de la difusión térmica. Sin embargo, su producción también entraña una serie de dificultades como la optimización de parámetros para controlar la generación de poros y, un análisis fidedigno que permita correlacionar las propiedades físicas y la estructura microfoam. Ambos retos pueden ser solventados mediante técnicas radiográficas que permitan el estudio y caracterización detallada de la estructura porosa. De forma somera podemos indicar que la porosidad inducida al material (amén de otros parámetros tales como esfericidad del poro, interconexión, morfología y tamaño poro) se puede controlar mediante la configuración del láser y el control preciso de las estrategias de fundido y enfriamiento en la base de fundido (o *melt-pool* en inglés). Dichos parámetros son simulados en base a la distribución de partículas 45-15 micras y una esfericidad del 99,8 % proveniente de procesos de atomizado por plasma.

En esos términos, la radiografía y tomografía son técnicas de imagen que permiten caracterizar cualquier material sin necesidad de dañarlo, ya que son técnicas no destructivas. Ambas técnicas trabajan a partir de la absorbancia de Rayos X que presentan los materiales, por tanto, se trata de técnicas efectivas para discriminar y analizar estructuras porosas (que no presentan absorción en comparación con la matriz metálica).

La radiografía es una técnica muy empleada en análisis morfológicos, de la densidad del material y de detectabilidad. Sin embargo, en la mayoría de los casos, y teniendo en cuenta la complejidad de las geometrías producidas mediante fabricación aditiva, la radiografía no es una técnica tan robusta como para identificar de forma evidente porosidades o defectos, aunque puede emplearse como una técnica de screening para descartar piezas con defectos groseros o utilizarse si la geometría es suficientemente sencilla.

Por otro lado, la tomografía o microtomografía (μ CT) se presenta como una alternativa con mayor detectabilidad para la inspección de piezas producidas por fabricación aditiva. De hecho, μ CT y AM son un “cóctel de éxito” que se viene empleando desde principios de siglo para el desarrollo y análisis de materiales. Muchos trabajos han empleado esta técnica para detectar y medir la porosidad interna con el objetivo de validarla frente a otros métodos menos consistentes. Además, las ventajas que ofrece la μ CT frente a otras técnicas es la posibilidad de adquirir una amplia gama de mediciones (porosidad, tamaño de partícula y poro, anisotropía, tortuosidad, rugosidad...) de una manera no destructiva, muy útil en la trazabilidad de las piezas para el análisis de propiedades físicas (mecánicas, térmicas, etc) [6], [7].

Este trabajo es fruto del proyecto “e-CAR Aditive FOAMS” entre un consorcio de empresas formado por Aenium Engineering, Lingotes Especiales, Novadep NDT Systems y coordinado por la AEI FACYL. En él se pretende emplear las técnicas de radiografía y tomografía para evaluar y analizar piezas metálicas producidas mediante fabricación aditiva, concretamente mediante PBF. El principal objetivo de emplear técnicas basadas en Rayos X es la caracterización de estructuras porosas o microfoams generados intencionalmente en piezas de Acero. Los procesos de fabricación y análisis se han realizado de forma paralela con el objetivo de optimizar las estructuras porosas, con la intención de alcanzar los límites de fabricación en términos de reducción de la densidad y obteniendo un gran control sobre el tamaño de poro.

2. MATERIALES.

En el estudio se ha utilizado acero S 1.2709 en grado pulvimetalúrgico del proveedor EOS GMBH con una distribución de partículas desde 15 micras con un D90 establecido en 43 micras. Igualmente, la esfericidad ha sido definida como superior a 99,5% mediante el proceso de atomización por plasma.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

3.1 Fabricación aditiva láser (PBF).

La fabricación aditiva láser se ha llevado a cabo mediante un equipo EOS M290 T 1kW . La plataforma ha sido precalentada a 200°C para asegurar una correcta eliminación de la humedad existente y un precalentamiento adecuado para la franja presinterizada de la unión. Se ha activado únicamente un láser de YRL de 1090 nm de longitud de onda y monitorizado mediante sistema multiespectral instalado en el equipo para la correcta medición de las ratios de enfriamiento en tiempo real.

El sistema se ha inertizado mediante He para asegurar un detallado control térmico mediante su sistema grid nozzle y una adecuada inertización del proceso.

Las mediciones de la velocidad de enfriamiento se han obtenido por resultado directo de medición con sistema de monitorización en tiempo real en tramos de 350 micras de trazada láser y sistema multiespectral de medición de temperatura. Dentro del equipo EOS M290-T se ha utilizado una atmósfera de He con una concentración de O₂ inferior a 0,03% en cámara de proceso.

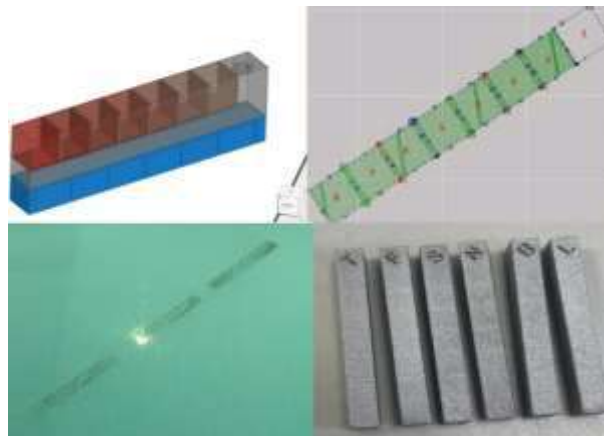


Figura 1. Procedimiento de fabricación láser PBF.

Se han fabricado 64 muestras, obteniéndose los mejores resultados de estudio en los siguientes parámetros conjugados de proceso (Tabla 1).

Tabla 1. Parámetros de fabricación (potencia del láser, densidad de energía y velocidad de enfriamiento).

Muestra	P (w)	E (J/mm ³)	v (K/s)
B1	286	59.6	93.2
B2	160	28.6	194.4
B3	160	22.7	222.2
B4	160	18.5	250.0
B5	160	15.4	277.8
B6	160	13.0	305.6
B7	160	11.1	333.3
B8	160	9.6	361.1
L1	286	59.6	93.2
L2	190	47.5	117.0
L3	180	37.5	123.5
L4	170	30.4	130.7
L5	160	25.0	138.9
L6	150	20.8	148.2
L7	140	17.5	158.7
L8	130	14.8	170.9

Se han fabricado tres tipologías de muestras. Dos muestras (B y L) con forma prismática compuestas por 8 cubos (uno sólido y otros siete con diferentes parámetros de fabricación) para análisis de densidad y de estructura microfoam (Figura 2a y b). Y por último otro cilindro (C) para evaluar la detectabilidad de la estructura microfoam inmersa dentro del cilindro sólido (Figura 2c).

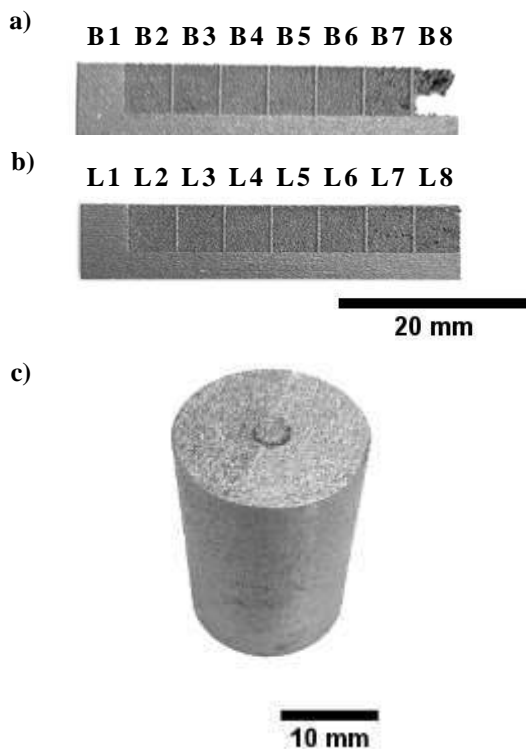


Figura 2. Muestras producidas mediante PBF.

3.2 Caracterización mediante radiografía.

La inspección de microfoams mediante radiografía se ha llevado a cabo en un equipo de Rayos X diseñado por Novadep NDT Systems, que consta de una fuente HAMAMATSU L14351-02 (180 kV, 90 W, 20 μm de tamaño de foco) y un detector VAREX XRD 4343CT-F22-C-060 (430x430 cm², 150 μm de tamaño de pixel y 16bits). La inspección está controlada por un software desarrollado en Novadep que permite modificar los parámetros de la fuente, ajustar las posiciones de la fuente, objeto y detector mediante ejes con libertad de movimiento y adquirir imágenes.

Los parámetros de adquisición de imágenes han sido optimizados con el objetivo de obtener radiografías de alta calidad y se muestran en la Tabla 2. Se ha utilizado un alto filtraje con el objetivo de obtener un haz de alta energía que no cambie significativamente su espectro al atravesar los 5 mm de acero.

Tabla 2. Parámetros de adquisición de radiografías (voltaje, intensidad, filtraje y tiempo de exposición).

V (kV)	I (μA)	Filtro	Texp (ms)
150	300	2 mm Cu	750

3.3 Caracterización mediante microtomografía (μCT).

La inspección de microfoams mediante tomografía se ha realizado con una fuente de Rayos X de hasta 240 kV para garantizar la penetración del haz y obtener mayor detectabilidad. Los parámetros de adquisición de las tomografías se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros de adquisición de tomografías (voltaje, intensidad, filtraje y resolución).

V (kV)	I (μA)	Filtro	Resolución (μm)
180-240	80-300	2 mm Cu	5-7

Posteriormente, las proyecciones de las tomografías se han reconstruido mediante un software para obtener los cortes tomográficos y proceder al análisis de las estructuras microfoams.

3.4 Análisis de radiografías.

El análisis de las radiografías ha permitido evaluar la morfología, discriminar defectos groseros, pero sobre todo obtener medidas de la densidad relativa de la muestra.

La densidad en una imagen de radiografía se puede calcular de acuerdo a la Ley de Beer-Lambert, que utiliza las intensidades transmitida y absorbida por el material de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu t} \tag{1}$$

Donde I es la intensidad transmitida, I₀ la intensidad incidente, μ es el coeficiente de absorción y t es el espesor de la muestra. Considerando que el coeficiente de absorción y el espesor es constante en una misma muestra es posible calcular la densidad relativa de una muestra. Esto es cierto siempre que la radiación utilizada sea monocromática. En el caso de radiación policromática es preciso tener un haz fuertemente filtrado para que evitar que efectos tales como el endurecimiento de haz, la perspectiva cónica y otros efectos, puedan falsear los datos obtenidos. La densidad relativa de un material poroso es su densidad con respecto a la densidad del material sólido. Por lo tanto, tomando medidas promedio de la intensidad del fondo (zona azul), de la base sólida (zona amarilla) y de cada espuma o cubo (zona roja) es posible determinar su densidad relativa (Figura 3). Las medidas se han realizado en las muestras B y L con la ayuda del software ImageJ.



Figura 3. Ejemplo de análisis de la densidad relativa en una muestra de radiografía.

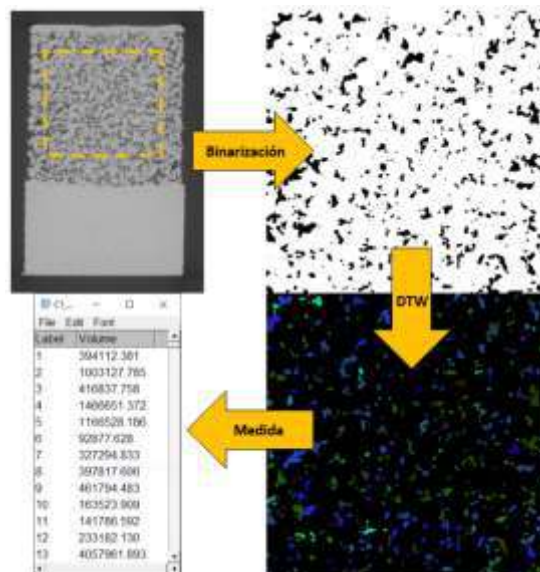


Figura 4. Metodología de análisis de la medida del tamaño de poro a partir de tomografía.

3.5 Análisis de tomografías.

El proceso de análisis de la estructura porosa en tomografía consta de varias etapas (Figura 4). Primero es necesario binarizar el stack de imágenes para separar ambas fases (sólida y gas). Después se aplica un proceso de generación de poros mediante el algoritmo Distance Transform Watershed (DTW) en el software de ImageJ. Esta etapa permite identificar cada poro otorgándole un volumen determinado. Después se aplica un proceso de análisis donde se mide el volumen de cada poro y se calcula el tamaño de poro equivalente a ese volumen.

4. RESULTADOS.

4.1 Análisis de la densidad relativa.

En un análisis cualitativo se observa que la densidad de los cubos de las muestras B y L están relacionados con el nivel de gris, otorgando las menores densidades con tonos claros como B6, B7 y L8, ya que en el cubo B8 no se formó ningún tipo de estructura con los parámetros seleccionados (Figura 5). Por otro lado, los cubos completamente sólidos (B1 y L1), así como la base del prisma, se muestran en tono negro debido a su mayor absorbancia.

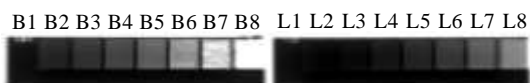


Figura 5. Radiografías de las muestras B (izquierda) y L (derecha).

La densidad de las muestras B y L se ha correlacionado con la densidad de energía del láser con el objetivo de establecer una relación directa entre los parámetros de fabricación y las estructuras microfoam obtenidas (Figura 6).

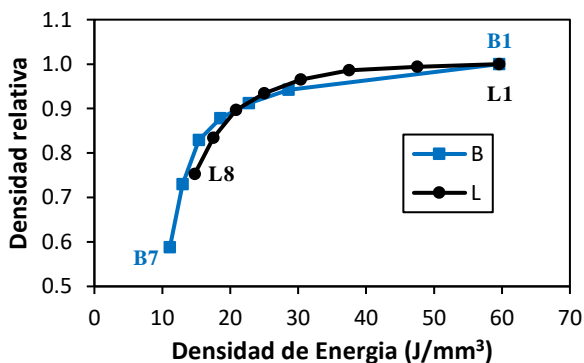


Figura 6. Densidad relativa de cada cubo de las muestras B y L en función de la densidad de energía de fabricación.

La densidad relativa ha disminuido con el descenso de la densidad de energía del láser de forma similar para ambas muestras. Las pequeñas diferencias pueden deberse a la velocidad de enfriamiento, que se ha variado para cada cubo, siendo mayor en el caso de la muestra B (Tabla 1).

Gracias a la optimización de los parámetros de fabricación se ha logrado reducir la densidad relativa por debajo de 0.6, o lo que es lo mismo, obtener una porosidad por encima del 40% en el cubo B7. Adicionalmente, se ha comprobado que reducir la densidad de energía hasta 9.62 J/mm³ no permite la formación de estructura microfoam (B8), por lo tanto, parece que se ha alcanzado el límite de fabricación para

este material. De hecho, la tendencia de ambas curvas es la formación de una asíntota para un determinado valor de densidad de energía por debajo del cual no se podría reducir más la densidad. En ese punto se puede definir el límite de fabricación para este material.

4.2 Caracterización de la estructura microfoam.

El tamaño de poro de las muestras de la Figura 2a y b se ha analizado para los cubos más interesantes (B3-B7 y L4-L8). Como cabría esperar, la densidad relativa y el tamaño de poro están íntimamente relacionados, ya que un aumento del tamaño de poro permite alcanzar menores densidades, existiendo además una correlación prácticamente lineal (Figura 7). El tamaño de poro promedio obtenido ha variado en un rango entre 60-160 μm, siendo a partir de 100 μm cuando se obtiene una estructura porosa interconectada.

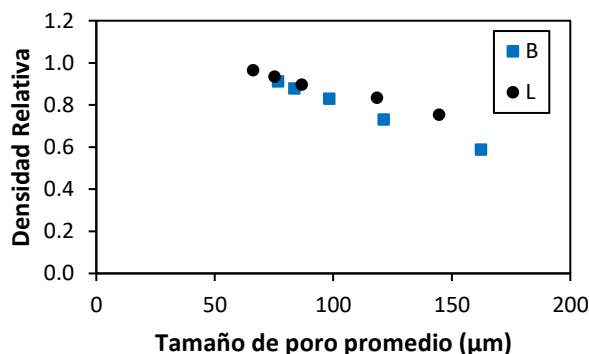


Figura 7. Densidad relativa en función del tamaño de poro.

Normalmente el aumento de la porosidad suele estar ligado a un incremento en el número de poros o también a una interconexión entre los mismos. Observando un corte tomográfico de la muestra con mayor porosidad (B7) (Figura 8 derecha), parece que el aumento del tamaño de poro se debe a la interconexión entre los mismos, formando una estructura de celda abierta. Esta hipótesis se puede corroborar comparando una estimación de la densidad de poros entre las muestras B3 y B7 (Figura 8 y Tabla 4).

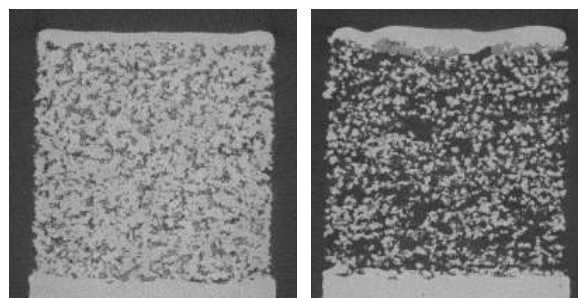


Figura 8. Corte tomográfico de las muestras B3 (izquierda) y B7 (derecha).

Tabla 4. Comparativa de estructura microfoam entre B3 y B7).

Muestra	Tamaño de poro (μm)	N (poros/mm³)	Densidad relativa
B3	76.7 ± 32	283.5	0.894
B7	162.4 ± 80	98.4	0.595

El número de poros por mm³ se reduce y son de mayor tamaño, por lo tanto, el descenso de la densidad de

energía del láser provoca que las partículas tengan menos puntos de unión, menor empaquetamiento y a su vez mayor porosidad entre ellas.

4.3 Detectabilidad de estructura microfoam.

Como complemento al análisis y optimización de estructuras microfoams, es un reto interesante alcanzar suficiente detectabilidad para analizar estructuras microfoam cuando se encuentran inmersas en una pieza sólida. De esta manera, se pretende validar el proceso de análisis mediante tomografía sin que la estructura microfoam esté expuesta o sin necesidad dañar la pieza para acceder a ella.

Para ello se ha analizado y reconstruido la estructura microfoam del cilindro de la Figura 2c (Figura 9). Gracias a la técnica de tomografía se observa perfectamente una estructura compleja con forma arbórea dentro de un cilindro sólido de 20 mm de diámetro. Por lo tanto, la técnica de tomografía parece válida incluso para analizar estructuras de microfoams de una forma no destructiva.

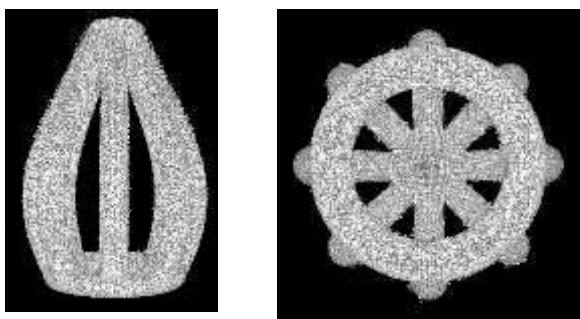


Figura 9. Reconstrucción en 3D de la estructura microfoam inmersa en el cilindro sólido. a) Vista XZ, b) vista XY.

5. CONCLUSIONES

En primer lugar, se ha logrado reducir la densidad relativa de las muestras hasta alcanzar porosidades de más del 40%. De hecho, el proceso de optimización ha sido explotado al máximo llegando incluso al límite de fabricación para este material. La aplicación del método LÁSER de densidad de energía variable se ha demostrado como una técnica de interés para la producción de microfoams metálicos con tamaños y distribución de poro controladas.

Segundo, se ha establecido una correlación entre los parámetros de fabricación y la densidad relativa de las muestras. Esto ha permitido la optimización de la estructura microfoam y de los parámetros fabricación.

Tercero, se ha determinado un parámetro de control clave el control de la velocidad de enfriamiento en la fabricación para asegurar la tipología y distribución del poro de forma precisa.

Cuarto, la fabricación embebida de microfoams presenta un prometedor futuro para aplicaciones de resistencia específica, control térmico y transferencia de calor con multitud de aplicaciones en diversos sectores pudiendo controlad la conductividad térmica, propiedades mecánicas T-S y absorción de impacto entre otras.

Por último, la tomografía ha sido validada como una técnica con detectabilidad suficiente como para analizar estructuras microfoams inmersas dentro de un sólido. Esto es realmente útil de cara al futuro, ya que las estructuras microfoams irían integradas en componentes metálicos con difícil acceso para su caracterización.

6. AGRADECIMIENTOS.

El proyecto “e-CAR Aditive FOAMS” (AEI-010500-2023-191) ha sido cofinanciado por el Ministerio de Industria, y Turismo a través de la convocatoria 2023 de apoyo a las Agrupaciones Empresariales Innovadoras, en el marco del Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia.

7. REFERENCIAS.

- [1] K. Kanishka and B. Acherjee, “Revolutionizing manufacturing: A comprehensive overview of additive manufacturing processes, materials, developments, and challenges,” *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 107. Elsevier Ltd, pp. 574–619, Dec. 01, 2023. doi: 10.1016/j.jmapro.2023.10.024.
- [2] P. Bajaj, A. Hariharan, A. Kini, P. Kürnsteiner, D. Raabe, and E. A. Jagle, “Steels in additive manufacturing: A review of their microstructure and properties,” *Material Science & Engineering A*, vol. 772, no. 138633, 2019, doi: 10.1016/j.msea.2019.138633.
- [3] M. Åsberg, G. Fredriksson, S. Hatami, W. Fredriksson, and P. Krakhmalev, “Influence of post treatment on microstructure, porosity and mechanical properties of additive manufactured H13 tool steel,” 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.08.046.
- [4] A. Sola and A. Nouri, “Microstructural porosity in additive manufacturing: The formation and detection of pores in metal parts fabricated by powder bed fusion,” *J Adv Manuf Process*, vol. 1, no. 3, Jul. 2019, doi: 10.1002/AMP2.10021.
- [5] G. K. Meenashisundaram *et al.*, “Binder Jetting Additive Manufacturing of High Porosity 316L Stainless Steel Metal Foams,” *materials*, vol. 13, no. 3744, 2020, doi: 10.3390/ma13173744.
- [6] A. Thompson, I. Maskery, and R. K. Leach, “X-ray computed tomography for additive manufacturing: A review,” *Measurement Science and Technology*, vol. 27, no. 7. Institute of Physics Publishing, Jun. 08, 2016. doi: 10.1088/0957-0233/27/7/072001.
- [7] A. Du Plessis, I. Yadroitsev, I. Yadroitsava, and S. G. Le Roux, “X-Ray Microcomputed Tomography in Additive Manufacturing: A Review of the Current Technology and Applications,” *3D Print Addit Manuf*, vol. 5, no. 3, pp. 227–247, Sep. 2018, doi: 10.1089/3dp.2018.0060.

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.