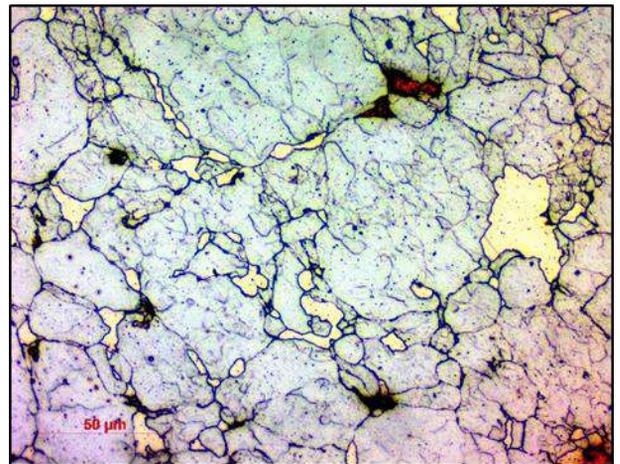
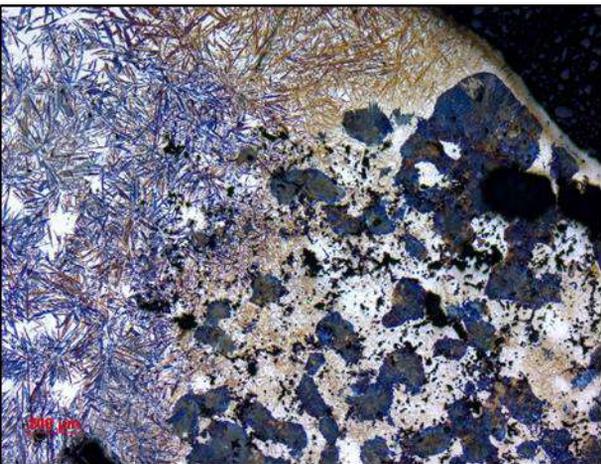
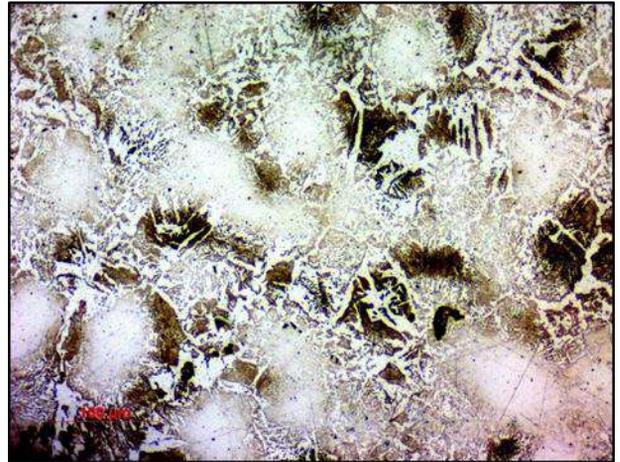
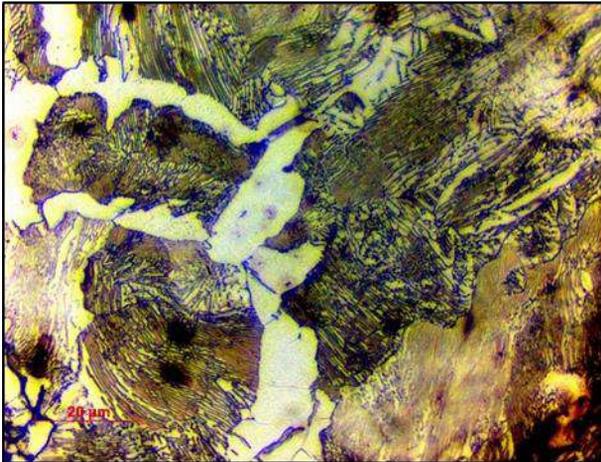


Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES



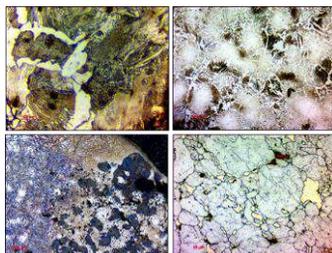


Imagen de Portada:

Microestructura de probetas de Fe con 1% grafito (arriba, izqda), de Fe+1%grafito+5%Ni (dcha), y de Fe+1%grafito+5%Ni+3%Cu sin corriente (abajo, izqda) y aplicando 15 kA de corriente (abajo, dcha)

“Comparativa microestructural de sistemas Fe-Ni-C-Cu obtenidos mediante sinterizado convencional y de resistencia eléctrica”

A. Garrido; E. Fernández; J. A. Calero

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 SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Grado en ingeniería en Materiales 2024

Fabricación de andamios porosos reabsorbibles de PLA funcionalizados con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT)

N. Álvarez, G. Pena; S. Barreiro 50

Innovaciones en materiales compuestos de cordierita y grafeno para el sector aeroespacial

Á. García; J. Hidalgo; G. Herranz 54

Comparativa microestructural de sistemas Fe-Ni-C-Cu obtenidos mediante sinterizado convencional y de resistencia eléctrica

A. Garrido; E. Fernández; J. A. Calero 58

Sistemas poliméricos funcionalizados para la protección frente a corrosión en aleaciones de magnesio

J. Rodríguez; J. Gómez; M. Mohedano 62

In situ crystallization of laser-activated metallic inks for digital inkjet printing

E. Ferrer; A. Lahlahi; J. B. Carda 66

EDITORIAL

Una vez más, el último número de la revista Material-ES cierra el año con una selección de trabajos presentados por 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 2024. Como es habitual, constatamos con orgullo la gran calidad de los trabajos presentados y animamos a los estudiantes del área a continuar con sus apasionantes líneas de trabajo. En esta ocasión, los trabajos presentados al concurso se publicarán en este último número de 2024 y en el primer número de 2025. Desde SOCIEMAT felicitamos a todos los participantes y damos la más cordial enhorabuena a la ganadora de esta edición, Noa Álvarez, del Departamento de Ingeniería de los materiales, mecánica aplicada y construcción, Escola de Enxeñaría Industrial, Universidade de Vigo.

Este año el Día Mundial de los Materiales se celebró el 6 de noviembre, con actos programados en distintos centros de la geografía española. El acto principal de SOCIEMAT se realizó en la ETSI de Caminos, Canales y Puertos de la UPM, organizado por el Prof. José Ygnacio Pastor. En el acto, se presentó la conferencia ganadora del mencionado Premio SOCIEMAT Fundación Caja de Ingenieros al Mejor Trabajo de Fin de Grado en Ingeniería en Materiales. También se presentaron los trabajos finalistas del Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia de Materiales, del que resultó ganadora Marta Zarzuela Amor, de la Universidad Autónoma de Madrid, a quien queremos dar nuestra más cordial enhorabuena.

También se ha otorgado el Premio MATERPLAT-SOCIEMAT Jóvenes Innovadores en Materiales al Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia y Tecnología de Materiales con aplicación industrial, que fue concedido a Mikel Garitano, Máster Ingeniería de Materiales, UPM, al que felicitamos desde aquí.

Finalmente, desde estas páginas anunciamos el cierre de un ciclo, ya que en breve se convocarán elecciones para designar una nueva junta de gobierno de SOCIEMAT. Durante estos años se ha realizado un gran esfuerzo en modernizar la sociedad e introducir múltiples actividades que han sido acogidas muy positivamente por los asociados. En este momento, queremos felicitar a todas las personas que lo han hecho posible como integrantes de la junta saliente y destacar la labor realizada por el Prof. Juan José Damborenea como Presidente, bajo cuyo mandato SOCIEMAT ha experimentado un notable crecimiento. Enviamos nuestro agradecimiento a todos ellos y, de forma muy especial, a Juan por el excelente trabajo llevado a cabo y por los muchos logros alcanzados por nuestra sociedad en este periodo. Juan, te deseamos todo lo mejor en esta nueva etapa que se abre para ti, aunque sabemos que nos acompañarás y guiarás en esta nueva etapa. GRACIAS.

Desde SOCIEMAT os enviamos nuestros mejores deseos para el año entrante, en el que esperamos poder vernos y seguir compartiendo nuestra pasión por los materiales. Y no olvidéis que en 2025 SOCIEMAT organiza el congreso FEMS EUROMAT 2025 en Granada, cuyo plazo de presentación de resúmenes ya está abierto. ¡Nos vemos en Granada!

Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Grado en Ingeniería en Materiales 2023**FABRICACIÓN DE ANDAMIOS POROSOS REABSORBIBLES DE PLA
FUNCIONALIZADOS CON NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE
(MWCNT)**

N. Álvarez, G. Pena¹, S. Barreiro¹

¹Departamento de Ingeniería de los materiales, mecánica aplicada y construcción, Escola de Enxeñaría Industrial, Universidade de Vigo, c/ Maxwell nº9, Campus Universitario Lagoas-Marcosende, 36210, Vigo, noa.alvarez@alumnos.uvigo.es

Resumen: La ingeniería de tejidos ha emergido como una solución prometedora para el tratamiento de lesiones óseas que no pueden regenerarse de manera natural mediante el uso de andamios tridimensionales que simulan la matriz extracelular para el crecimiento de tejido. Un andamio ideal debe estar hecho de un biomaterial biocompatible, bioactivo y biodegradable. El ácido poliláctico es un material prometedor pero su lenta degradación limita su uso. Por ello, se busca mejorar sus propiedades añadiendo nanotubos de carbono en diferentes proporciones. Están fabricados mediante una variación de la técnica de mezclado por fusión, posterior extrusión de pellets para impresión 3D. Los objetivos principales son la obtención de estos materiales compuestos y determinar si esta técnica conduce a mejores resultados de biocompatibilidad que la funcionalización superficial de PLA-VX con nanotubos de carbono. Se caracteriza con SEM, FTIR, Raman, TGA, DSC con el fin de optimizar su uso en la regeneración tisular.

Palabras clave: Impresión 3D, material biodegradable, ácido poliláctico, PLA, nanotubos de carbono, MWCNT, fabricación aditiva, fabricación por fusión, andamio tridimensional, regeneración ósea, caracterización térmica, biodegradación, funcionalización de superficie.

1. INTRODUCCIÓN.

La ingeniería tisular ósea surge como una solución prometedora para tratar los defectos óseos mediante la utilización de andamios tridimensionales que imitan la matriz extracelular para promover la regeneración de tejido.

Un andamio adecuado debe estar realizado en un material biodegradable y biocompatible, con una composición adecuada para proporcionar un entorno bioactivo en el que las células se adhieran y proliferen y que, tras realizar su función soporte, se degrade y reabsorba en el organismo sin que sus productos causen efectos nocivos. Además, tiene que tener una porosidad que se debe ajustar a las necesidades de las células del tejido que se va a regenerar y unas propiedades mecánicas similares a las del tejido óseo, en este caso (Figura 1).

La ingeniería de tejidos ha evolucionado significativamente desde la primera generación de materiales, caracterizada por el uso de biomateriales inertes que cursaban con fibrosis pasando por la actual tercera generación retratada por el desarrollo de materiales bioactivos y biodegradables, estimulando la respuesta celular hasta la creación de materiales inteligentes capaces de mejorar la regeneración tisular con estímulos externos o internos [1].

En este contexto, entre los materiales utilizados actualmente, el ácido poliláctico (PLA), aprobado por la Food and Drug Administration (FDA) para ser implantado en humanos, destaca por su biocompatibilidad, biorreabsorbibilidad y unas

propiedades mecánicas equilibradas. Sin embargo, presenta limitaciones como su superficie hidrofóbica y baja bioactividad [2]. Una estrategia para solucionarlo sería mediante la implementación de refuerzos, entre los que destacan los nanotubos de carbono (MWCNT), que cada vez tienen mayor relevancia, ya que proporcionarían propiedades mecánicas superiores e inducirían la osteogénesis gracias a la conducción de estímulos eléctricos, lo que abre las puertas a la cuarta generación de materiales. Sin embargo, uno de los grandes desafíos a los que se está enfrentando la comunidad científica es la gran dificultad en la disgregación e individualización de los nanotubos en la matriz [3].

Hay varias técnicas para fabricar los andamios. Los recursos más convencionales, como el colado en sólido con lixiviado con partículas, se caracteriza por el uso de disolventes que pueden ser citotóxicos para las células. De este modo, técnicas no convencionales como la fabricación aditiva, permiten superar estas limitaciones y, además, permiten la creación de estructuras tridimensionales complejas, regulares y precisas adaptadas al paciente [1]. Entre las técnicas de fabricación aditiva, hemos seleccionado la extrusión de pellets ya que abre nuevas posibilidades al poder trabajar con materiales que no existen comercialmente o la cantidad a fabricar es mínima, si bien no está libre de dificultades, ya que el material no es continuo y es una técnica novedosa en proceso de optimización.

Hay dos estrategias para incorporar los nanotubos al PLA ya sea mediante fusión en la matriz o añadiéndolos a la superficie del polímero.



Figura 1. Resumen gráfico de la definición del problema y la necesidad de materiales avanzados.

2. OBJETIVOS.

El objetivo principal es la obtención de los biomateriales compuestos de PLA-VX con distintas proporciones de nanotubos de carbono de pared múltiple mediante una adaptación de la técnica de mezclado por fusión. Además, se pretende determinar si esta técnica de fabricación conduce a mejores resultados de biocompatibilidad que la funcionalización superficial de andamios de PLA-VX.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este trabajo se pretende obtener el material compuesto de PLA y nanotubos de carbono. En primer lugar, se calcula el porcentaje en peso (p/p) de las muestras que se van a preparar. En este caso, se ha optado por tres concentraciones de MWCNT: 0.3%, 0,75% y 1.5%. La técnica utilizada, como ya se ha mencionado, es la de fusión-mezclado (*melt-mixing*) pero modificada para realizarla de forma manual, no mediante una tolva-extrusora, como es habitual. La fusión del polímero se realiza en una estufa a 234°C, temperatura a la cual se garantiza la completa fusión del polímero. Pasado un tiempo, se extrae el polímero y se traslada a una placa calefactora que se encuentra a la misma temperatura de la estufa. Se añaden los nanotubos mientras se agita vigorosamente. Para obtener los pellets, se utiliza una trituradora de plástico. Se guardan en un dispositivo de almacenamiento y secado de polímeros.

Una vez obtenido el material compuesto, se imprimen las probetas atendiendo diversas normas como ISO/FDIS 23317:2017 para la evaluación in vitro de la capacidad de formación de apatita del material implantable. Se utiliza para ello, una impresora de pellets de doble cabezal y cama caliente. Se ajustan algunos parámetros de impresión como la velocidad y la temperatura y se fabrican con dos tipos de patrón de relleno hexagonal y giroideo y en dos direcciones de impresión (longitudinal o transversal) para ver cuál es el efecto en las propiedades mecánicas.

Ya impresas las probetas de PLA sin aditivar, se funcionaliza la superficie de alguna de ellas. Para ello, es necesario obtener una buena dispersión de nanotubos que garantizará una mayor probabilidad de adhesión de nanotubos y mayor efectividad. Para superar la dificultad que la hidrofobicidad de los nanotubos y su elevada energía superficial ofrece a su dispersión en un medio líquido, se ha optado por un método no covalente, que evita la modificación superficial de los MWCNT y la posible retención de ácidos, que limitarían la utilización de los andamios. Por este motivo, se han dispersado los MWCNT en agua destilada usando Bromuro de cetiltrimetilamonio

(CTAB) como tensioactivo, que actuaría formando micelas en torno a los nanotubos dispersándolos en una proporción 1:1:1. Para ello se ha calentado el agua a 30°C mediante agitación magnética a 640 rpm, para llegar a la temperatura Krafft del CTAB. Se añade el CTAB y los nanotubos y se dispersan mediante agitación magnética durante 15 min. Posteriormente se someten a un proceso de ultrasonificación de 40 min para romper los posibles agregados. Previa introducción de las probetas en la dispersión de nanotubos, se funcionaliza la superficie de éstas con NaOH para mejorar la hidrofilia del polímero. Se dejan las probetas en la dispersión de MWCNT, a 200 rpm durante toda la noche para conseguir que se adhieran los nanotubos a la muestra. El procedimiento seguido se ilustra en la Figura 2.

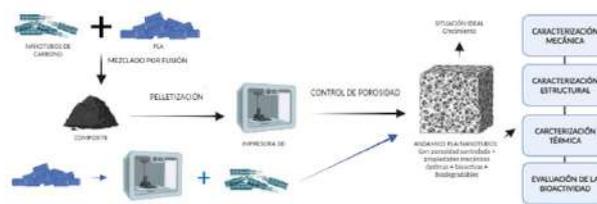


Figura 2. Resumen gráfico procedimiento experimental.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En primer lugar, antes de imprimir, se llevó a cabo una caracterización del material de partida, el PLA-VX, ya que se desconocen los aditivos que otorgan las características biocidas y es necesario para poder definir correctamente el proceso de impresión. De este modo, las características más destacadas obtenidas tras Calorimetría diferencial de barrido o DSC fueron que el polímero está completamente fundido a 176°C, presenta un pico asociado a la cristalización en frío, producido por una mayor orientación de las cadenas poliméricas como resultado del ablandamiento tras la transición vítrea que pueden generar nuevos núcleos de cristalización y/o cristalitas. Asimismo, el polímero sufre recristalización a 126°C. El porcentaje de cristalinidad de la muestra es del 17%. Se observa, además, alrededor de 105°C el punto de fusión del polietileno.

Cuando se incorporan de los nanotubos, en DSC, se pueden extraer tres conclusiones principales: 1) Aumento de la cristalinidad con la incorporación de las partículas, lo que evidencia el efecto nucleante de estos nanomateriales. 2) Disminución de la temperatura de transición vítrea con nanotubos, lo que implica una mayor movilidad de las cadenas. 3) Aumento de la temperatura de cristalización con la adición de nanotubos hasta un 8%, es decir, vuelve más rápido a una estructura cristalina, ratificando su efecto nucleante. El análisis termogravimétrico ilustra que la pérdida de masa experimentada es del 90,18%, pudiendo intuir que ese 10% restante corresponde a los aditivos incorporados y se empieza a degradar a 344°C, temperatura a la cual no es necesario llegar para poder imprimir correctamente.

Tras el proceso de incorporación por *melt-mixing* de los nanotubos de carbono en la matriz del PLA en diferentes concentraciones, se sometieron a un proceso de pelletización mediante un triturado mecánico y cizallado manual. Como puede verse en la Figura 3, la morfología de los granos no coincide con la de los pellets originales y se comprueba que existe una cierta dispersión de tamaños. Por ello se ha determinado la heterogeneidad del tamaño de los pellets producidos por este proceso, ya que puede tener influencia, en el proceso de extrusión en la impresión de las muestras. A nivel estadístico, no hay normalidad en los datos, correspondiendo hasta el 70% con un tamaño de partícula menor de 1,5 mm, por lo que cabría esperar una mayor continuidad en el flujo de extrusión.

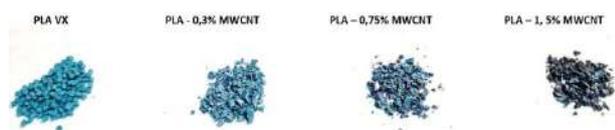


Figura 3. Morfología de los gránulos de materiales compuestos de PLA-MWCNT en comparación con los de PLA-VX comerciales.

En cuanto a la fabricación, se evaluó cómo influye la velocidad de impresión en la calidad de las probetas resultantes. Así, se ha visto cómo a mayor velocidad, la capacidad de extruir un filamento continuo disminuía considerablemente porque no permitía el tiempo suficiente para depositar el material, por lo que a priori, la velocidad escogida para las pruebas fue de 2100 mm/min. Por otra parte, la temperatura con mejores resultados obtenidos fue a 200°C, un valor en el cual el polímero está completamente fundido y, además, se mejora el índice de fluidez de éste, obteniendo una mayor facilidad de impresión.

Una alta porosidad mejora la superficie disponible para las células y la proliferación, en detrimento de las propiedades mecánicas. Es necesario tenerlo en cuenta ya que el andamio reabsorbible debe mantener su integridad hasta que se forme el nuevo tejido y sus propiedades deben ser suficientes. Se podría decir que no hay un gran consenso en la porosidad adecuada, ya que los resultados obtenidos en la literatura oscilan entre el 30% y el 90%. En este caso, la porosidad oscila entre el 9% y el 24% en el mejor de los casos, por lo que el patrón hexagonal se aproximaría más a lo reportado en la bibliografía.

Se determinó que el patrón de relleno influye en la resistencia a compresión del material sin aditivo, mostrando una diferencia del 129% entre patrones. La estructura hexagonal distribuye mejor los esfuerzos debido a su morfología y mayor porcentaje de relleno.

En los ensayos de tracción, hubo gran variabilidad en los resultados, sin diferencias significativas en resistencia a tracción entre patrones ni en la orientación. Por tanto, estos resultados se orientan más a los defectos de fabricación que a los de la propia estructura y orientación de impresión. Sin embargo, el patrón hexagonal longitudinal parece el más adecuado (al presentar mayor rigidez) para estudiar la adición de nanotubos de carbono. Cuando se analiza por SEM la

zona de fallo (Figuras 4 y 5), presenta un comportamiento frágil en el que destaca también la aparición de poros debido a la evaporación de productos volátiles y a 5000x se observan la gran cantidad de partículas incorporadas que corresponden a cobre y silicatos.

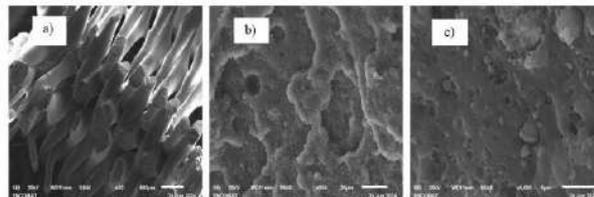


Figura 4. Zona de rotura de probeta de PLA sin MWCNT con patrón hexagonal dirección longitudinal.

Al incorporar nanotubos, se observó una disminución en el módulo de Young y en la resistencia a tracción, lo que puede estar relacionado con aglomeraciones que reducen la extrudibilidad que se pueden ver por SEM. Sin embargo, el que parece que tiene mayor resistencia a tracción es 0,75%. Además, el mecanismo de fallo fue moderadamente dúctil, posiblemente explicado por la capacidad de los nanotubos de deformarse y deslizarse, lo que permite que el material se deforme plásticamente. Asimismo, en cuanto a la dureza del nuevo material, a pesar de que el tamaño de huella se reduce con la incorporación de nanotubos, los datos estadísticos demostraron que se reduce ligeramente la dureza del material, causada por las aglomeraciones que introducen microdefectos en la matriz que afectan a esta propiedad.

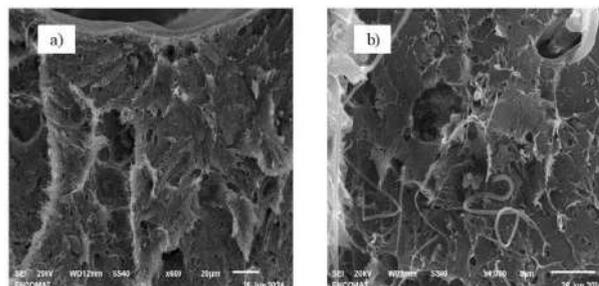


Figura 5. Zona de rotura de probeta de PLA/MWCNT 0.75% con patrón hexagonal dirección longitudinal.

Tras la inmersión de las probetas en fluido biológico simulado (SBF) para evaluar la biocompatibilidad de este material avanzado, la observación por microscopía óptica permite extraer varias conclusiones principales: se determina la aparición de hidroxiapatita en todas las muestras, siendo mayor cuando el material compuesto tiene 0,75% de nanotubos de carbono incrementándose en todas las zonas de la muestra. Con la funcionalización de la probeta superficialmente con nanotubos, se detecta también la aparición de hidroxiapatita pero con menor intensidad que con el material compuesto. Es decir, se corrobora la biocompatibilidad mejorada de los compuestos, comparadas con el PLA sin modificar y de la probeta funcionalizada (Figura 6).

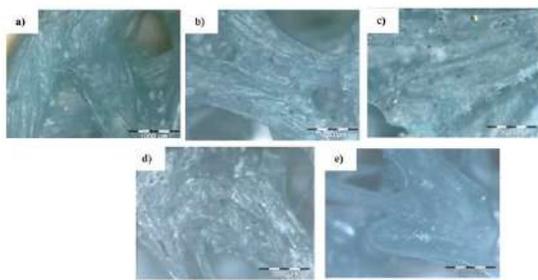


Figura 6. Micrografías LOM de las muestras: a) PLA sin aditivar, b) PLA/MWCNT0.3, c) PLA/MWCNT0.75, d) PLA/MWCNT1.5, e) PLA funcionalizado en superficie

Con SEM, se observa que en el PLA sin aditivar, fundamentalmente la hidroxiapatita se encuentra en surcos y recodos, mientras que con 0,75% está presente en toda la superficie (Figura 7).

En el PLA sin modificar, la hidroxiapatita está en forma de cristales con un crecimiento heterogéneo. Cuando se aumenta la concentración a 0,75%, tanto nanotubos individualizados como aglomeraciones están recubiertos con hidroxiapatita. La incorporación de nanotubos ha influenciado el proceso de nucleación y crecimiento de los cristales, mostrando dos morfologías diferentes, una muy parecida encontrada en el PLA sin aditivar, posiblemente debido a una dispersión irregular de nanotubos.

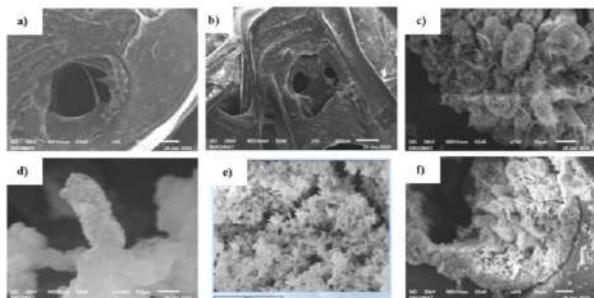


Figura 7. Micrografías SEM a) Superficie PLA sin aditivar, b) Superficie PLA/MWCNT0.75, c) Hidroxiapatita en PLA sin aditivar, d) Hidroxiapatita recubriendo nanotubos, e) y f) Tipos de hidroxiapatita en PLA/MWCNT0.75

En cuanto a la degradación del material en SBF, se ha presenciado un comportamiento muy llamativo. El tipo de patrón de relleno utilizado no parece afectar al proceso de degradación, pero sí la introducción de nanotubos de carbono, especialmente en la pérdida de volumen.

Como se desprende de la Figura 8, los ensayos de DSC tras la inmersión en SBF, permiten extraer cuatro conclusiones principales: 1) Hay una gran relajación entálpica que indica una mayor capacidad de la fase amorfa para relajarse y, además, aumenta la temperatura de transición vítrea. 2) Se tiene cristalización fría, que es más evidente en presencia de los nanotubos, posiblemente debido a una mejor difusión del agua gracias a las partículas. 3) Lo más llamativo son los dobles picos de fusión en las muestras con nanotubos, lo que implica un polimorfo, indicando que la inmersión en SBF altera la estructura cristalina, pero no el

porcentaje de cristalinidad. 4) Todo esto es un proceso físico, ya que tras el segundo calentamiento no se observan estos indicios.

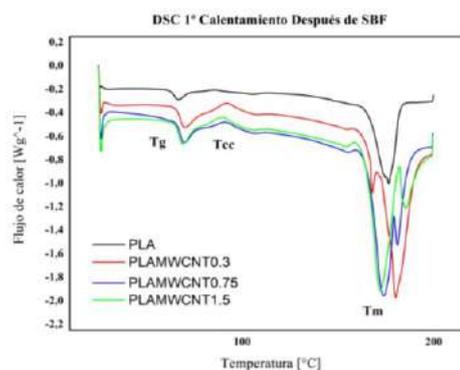


Figura 8. DSC muestras tras inmersión en SBF

Es decir, la adición de nanotubos de carbono en forma de aglomeraciones aumenta la degradación del material, ya que se produce una mayor movilidad de las cadenas y, por tanto, permite una mayor difusión del agua favoreciendo la hidrólisis.

5. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS.

En este trabajo se ha logrado fabricar andamios tridimensionales con material compuesto de PLA-VX y nanotubos de carbono (MWCNT), cumpliendo el objetivo principal del trabajo. Los andamios presentan una porosidad elevada y un tamaño de poro adecuado, siendo el óptimo el hexagonal. Aunque las propiedades mecánicas son aceptables, la presencia de aglomeraciones no mejora el comportamiento mecánico. Se observó la formación de hidroxiapatita en todas las muestras, especialmente en aquellas con un 0,75% de nanotubos, lo que indica mejora de la biocompatibilidad con respecto al PLA sin aditivar y la funcionalización de la superficie del PLA con nanotubos. Además, los nanotubos actúan como nucleantes y aumentan la degradación del material, lo que mejora su aplicabilidad en el campo biomédico. Como futuras investigaciones, se recomienda mejorar el método de aditivación de nanotubos y estudiar la rugosidad superficial y la mojabilidad para optimizar la adhesión celular. A pesar de las limitaciones, se ha dado un paso importante en la comprensión de estos materiales avanzados para la regeneración ósea.

6. REFERENCIAS.

- [1] Jang, J.W., "Review: Scaffold Characteristics, Fabrication Methods, and Biomaterials for the Bone Tissue Engineering", Ed. SpringerOpen, 2023
- [2] Modrák, M., "Biodegradable Materials for Tissue Engineering: Development, Classification and Current Applications," Ed. MDPI, 2023
- [3] Huang, B., "Fabrication and characterisation of 3D printed MWCNT composite porous scaffolds for bone regeneration", Ed. Materials Science and Engineering C, 2019

INNOVACIONES EN MATERIALES COMPUESTOS DE CORDIERITA Y GRAFENO PARA EL SECTOR AEROESPACIAL

Álvaro García^{1,2}, Javier Hidalgo^{1,2}, Gemma Herranz^{1,2}

¹Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real (ETSII-CR).
Avda. Camilo Jose Cela s/n 13071 Ciudad Real

²Instituto de Investigaciones Energéticas y Aplicaciones industriales (INEI),
C/ Moledores 33, 13005, Ciudad Real, España
Alvaro.Garcia@uclm.es

Resumen: Actualmente, la industria aeroespacial demanda componentes de altas prestaciones con geometrías complejas. Los materiales cerámicos de alto rendimiento se presentan como una alternativa viable a las aleaciones metálicas ligeras gracias a su resistencia a altas temperaturas y elevada dureza. En este trabajo se propone el uso de cordieritas reforzadas con grafeno empleando dos tecnologías: el moldeo por inyección de polvos (*CIM*) y la impresión 3D por extrusión de pellets (*MEX*). En este estudio se demostró que las tecnologías de *CIM* y *MEX* permiten la incorporación del óxido de grafeno reducido, observándose una influencia del método de procesado en la distribución del grafeno en la microestructura final y en las propiedades evaluadas, lo que demuestra los complejos efectos de la adición de este refuerzo y el interés de la investigación abierta. Finalmente, se desarrollaron prototipos preliminares para validar la técnica de impresión 3D por extrusión de pellets para el sector aeroespacial.

Palabras clave: Aeroespacial, cordierita, refuerzo con grafeno, moldeo por inyección de polvos, fabricación aditiva

1. INTRODUCCIÓN.

Los requerimientos de los materiales utilizados en el sector aeroespacial son elevados. En cuanto a los componentes estructurales se busca que sean fiables y tengan una alta resistencia específica, siendo el peso un factor muy limitante. Las aleaciones metálicas utilizadas tradicionalmente en el sector aeroespacial, como las de titanio, aluminio o magnesio, presentan coeficientes de expansión térmica relativamente elevados. Esto puede causar problemas en aplicaciones de alta estabilidad dimensional como antenas o lentes de telescopios.

En este contexto, las cerámicas técnicas (alúmina, circonio, carburo de silicio...) surgen como una alternativa viable a las aleaciones metálicas gracias a su ligereza, alta resistencia específica y su buena estabilidad térmica y química. No obstante, estos materiales cerámicos también presentan altos coeficientes de expansión térmica, lo que limita las aplicaciones de estos materiales.

Dentro de los materiales cerámicos, las cordieritas presentan una baja densidad ($2,5 \text{ g/cm}^3$), un CET que puede llegar a ser extremadamente bajo en un elevado rango de temperaturas ($1-2 \cdot 10^{-6}/\text{C}$), y una buena resistencia al choque térmico [1], haciendo de éste un material muy prometedor para diversas aplicaciones aeroespaciales. Sin embargo, sus propiedades mecánicas son más reducidas que otras cerámicas técnicas, lo cual puede limitar su uso en este sector.

Las cordieritas forman parte del diagrama ternario alúmina, silicio y magnesia ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$), donde la fase de mayor relevancia para este trabajo es la α -cordierita cuya composición es $2 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-5 SiO}_2\text{-2 MgO}$.

El grafeno presenta propiedades muy interesantes para distintos sectores como su alto módulo de elasticidad (1 TPa) y alta conductividad eléctrica (10^7 S/m) [2]. Su uso como refuerzo tanto en materiales metálicos como en materiales cerámicos es prometedor para incrementar propiedades clave como la resistencia mecánica o incluso para aumentar la tenacidad y resistencia al choque térmico [3]. Además, el grafeno también puede mejorar las propiedades funcionales de la cerámica gracias a su alta conductividad térmica y eléctrica. Dentro de los refuerzos procedentes del grafeno, el rGO presenta propiedades similares al grafeno, pero con un coste de producción menor y se puede fabricar en grandes cantidades.

Uno de los principales retos del uso del grafeno como refuerzo en materiales compuestos es la necesidad de conseguir una buena dispersión en la matriz para conseguir esa mejora de las propiedades.

Por otro lado, los componentes para aplicaciones aeroespaciales requieren de una gran complejidad geométrica lo cual limita el uso de las técnicas de procesamiento tradicional de las cerámicas como el prensado en seco o el colaje. Técnicas de fabricación avanzadas como el moldeo por inyección de polvos (*PIM*) o la fabricación aditiva permiten obtener las complejas geometrías requeridas por el sector.

En este trabajo se aborda la fabricación de componentes aeroespaciales de cordierita reforzada con óxido de grafeno reducido (rGO). Las dos técnicas de fabricación utilizadas son el moldeo por inyección de polvos aplicado a cerámicas (*CIM*) y la impresión 3D por extrusión de pellets (*MEX*).

El moldeo por inyección de polvos cerámicos (*CIM*) es una tecnología que permite la fabricación en serie de piezas de gran complejidad geométrica y excelente acabado superficial. Se trata de un método de fabricación avanzado con décadas de desarrollo y tiene un papel importante en muchos sectores como la automoción, la biomedicina o la electrónica.

Se trata de un método basado en la pulvimetalurgia. El material cerámico, en forma de polvo, se mezcla con un sistema ligante compuesto por varios polímeros. La mezcla, denominada *feedstock*, se puede inyectar en un molde a la temperatura de fusión del sistema ligante. Una vez se le ha dado la forma deseada al componente mediante la inyección, el sistema ligante es eliminado mediante un proceso térmico, catalítico o por disolución en agua dependiendo de la naturaleza del sistema ligante. Finalmente, la pieza se somete a un proceso de sinterización a alta temperatura en el que se producen fenómenos de difusión de masa que densifican la pieza hasta obtener un componente cerámico denso.

En cuanto a la impresión 3D por extrusión de pellets (*MEX*), se trata de un proceso con una gran sinergia con el *CIM* ya que se pueden utilizar los mismos *feedstocks* en ambos procesos, sustituyendo la inyección por un proceso de impresión 3D con un cabezal extrusor de pellets. Esta sinergia permite realizar el desarrollo del componente en esta tecnología antes de dar el salto a la producción masiva de componentes mediante *CIM*.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este trabajo se estudia el efecto de la adición del rGO a las propiedades de la cordierita fabricadas por *CIM* y *MEX*, así como la realización de algunos prototipos representativos del sector aeroespacial mediante impresión 3D.

Para la incorporación del grafeno se han estudiado dos métodos, ambos basados en la incorporación del rGO en uno de los componentes del sistema ligante, la cera parafina, la cual es el componente mayoritario del sistema ligante. En un primer procedimiento denominado cubitos (CUB), el mezclado del rGO en la parafina fundida se realiza de manera manual mientras que en el método ultrasonidos (ULT) se procede a ultrasonicar la parafina fundida y el grafeno durante treinta minutos.

En primer lugar, se realizaron pruebas mediante ambos métodos con un 0.25% en peso de rGO, en relación con la masa de cordierita, y una vez determinado el procedimiento que conseguía mejores resultados, se aumentó la carga hasta el 0.5% de rGO.

El sistema ligante utilizado está formado mayoritariamente por cera parafina que da fluidez al *feedstock*, polietileno de alta densidad (HDPE) que otorga resistencia, y ácido esteárico, que actúa como surfactante y permite el mezclado de los distintos componentes. Estos materiales se mezclan con el polvo cerámico, que ocupa el 63% en volumen de la mezcla. Fue necesario reducir este valor de carga cerámica hasta el 60% en las piezas impresas ya que el motor del

extrusor no era capaz de proporcionar el par necesario para una correcta impresión.

Una vez mezclado el *feedstock* se procedió a su inyección o impresión, donde se fabricaron piezas para el ensayo de resistencia a flexión con un tamaño de 66x12x4.5 mm. Una vez conformadas las piezas, estas se sumergen en un baño de heptano a 60°C durante 5 horas para eliminar la cera parafina, seguida de una eliminación térmica hasta los 470°C en atmósfera de nitrógeno para eliminar el resto de los componentes del sistema ligante. Finalmente se realiza la sinterización en vacío a 1340°C para obtener la pieza final cerámica.

3. RESULTADOS.

Para una mejor interpretación de los resultados obtenidos en este trabajo, estos se van a dividir en cuatro bloques: procesamiento de las piezas, análisis microestructural, ensayos mecánicos e impresión de prototipos.

3.1 Procesamiento de las piezas.

Durante el proceso de mezclado, que se realiza en una mezcladora de rotores, se registra el par que realizan estos frente al tiempo. En la Figura 1 se muestran estos datos para las mezclas con un 63 vol.% de cordierita.

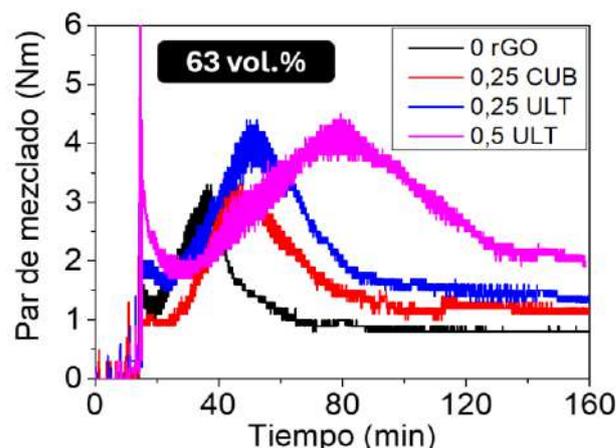


Figura 1. Par de mezclado de las mezclas con un 63 vol.% de cordierita.

Como se puede ver, las mezclas muestran un comportamiento similar tras la adición de los componentes durante los primeros 15 minutos, el par de mezclado aumenta hasta un máximo que luego estabiliza a un valor constante al que llamamos par de estabilización, lo que indica que el *feedstock* ya se ha mezclado de manera homogénea. Al aumentar la cantidad de rGO se observa un aumento de este par ya que se está aumentando la viscosidad del *feedstock* al añadir el polvo de grafeno. Cabe destacar que la mezcla realizada por ultrasonidos presenta un par ligeramente mayor para el valor de carga de 0.25% de rGO, esto podría indicar que el grafeno se encuentra mejor disperso lo que aumentaría la viscosidad de la mezcla y por tanto el par de mezclado [4].



Figura 2. Probeta de flexión inyectada (arriba) e impresa (abajo) con un 0.25% de rGO.

En la Figura 2 se muestra una probeta de flexión realizada por los dos métodos de fabricación. Se realizaron 8 probetas para cada material y método de fabricación, 5 para el ensayo de resistencia a flexión y otras 3 para el choque térmico. Posteriormente se realizan los procesos de eliminación y sinterización que se han mencionado en el apartado 2 para obtener la probeta final sinterizada. Una medida importante para los procesos pulvimetalúrgicos es la densidad, puesto que se parte del material en forma de polvo y la sinterización puede no llegar a ser completa si no se han elegido correctamente los parámetros durante el proceso. En la Figura 3 se muestra la densidad, medida mediante una balanza de Arquímedes, de las piezas obtenidas por inyección.

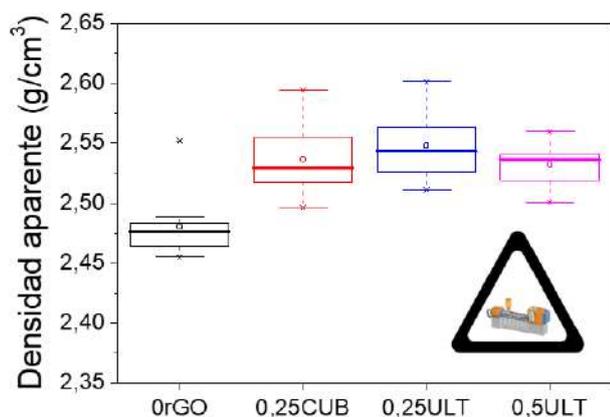


Figura 3. Medidas de densidad de las piezas obtenidas por inyección

Es destacable el aumento de densidad que se observa con la adición del grafeno, si bien este no parece cambiar significativamente con la carga o el método de dispersión. Este aumento se puede deber a que el grafeno actúe como agente promotor de la sinterización o a que la presencia de grafeno aumente el empaquetamiento del material durante la inyección e impresión gracias a su lubricidad, mejorando así la densidad de las piezas tras el conformado y, por tanto, aumentando la densidad final también.

3.2 Análisis microestructural.

En la Figura 4 se muestra una micrografía SEM junto al mapeo elemental de carbono realizado por EDX para una probeta con grafeno. En ella se puede observar una lámina de grafeno en la superficie de fractura de una probeta de flexión.

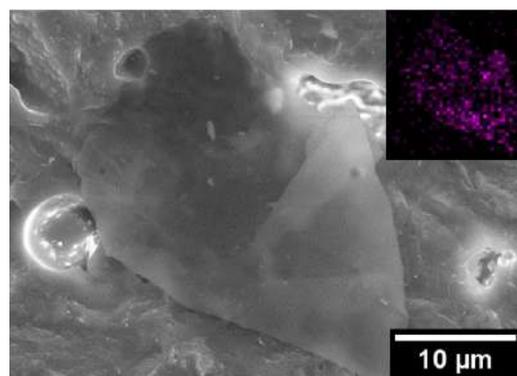


Figura 4. Micrografía SEM de una lámina de grafeno con mapeo elemental de carbono por EDX.

La técnica más idónea para confirmar la presencia de grafeno es la espectroscopía RAMAN, ya que las estructuras gráficas como el rGO presentan dos picos muy característicos conocidos como banda D y G. En la Figura 5 se muestra el espectro RAMAN para dos probetas con y sin grafeno.

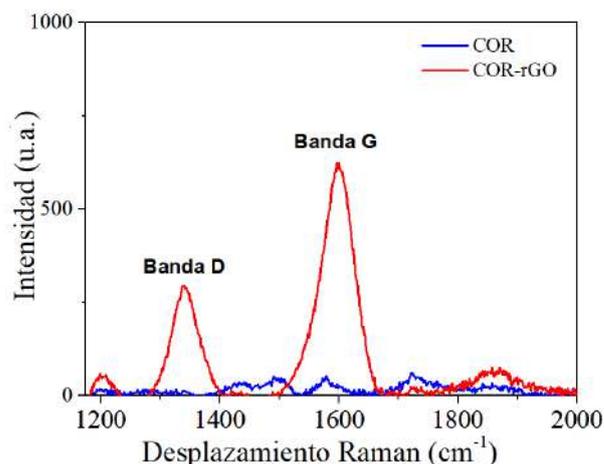


Figura 5. Espectro RAMAN de probetas sinterizadas con y sin grafeno.

Este espectro nos permite confirmar que en las probetas sinterizadas se mantienen las dos bandas características tras el proceso de sinterización y, por tanto, confirmando la presencia de grafeno en las piezas finales.

3.3 Ensayos mecánicos.

Se han realizado ensayos a flexión para caracterizar la influencia de la presencia del grafeno en las propiedades mecánicas. Se han realizado ensayos de las probetas tanto inyectadas como impresas para las distintas cantidades de carga de grafeno y métodos de dispersión empleados. En la Figura 6 se muestran los resultados para las probetas impresas obteniendo resultados análogos para las inyectadas.

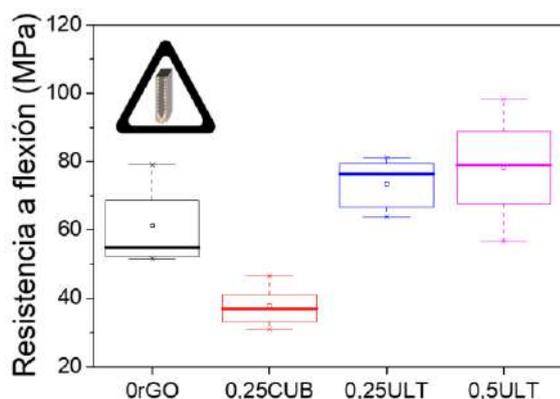


Figura 6. Ensayo de resistencia a la flexión de las probetas impresas.

Comparando los dos métodos de dispersión del grafeno se puede ver como el procesado con ultrasonidos obtiene mejores resultados que el método cubitos y el valor base de la cordierita. También se observa cómo el aumento de carga de grafeno hasta el 0,5% de rGO no supone una mejora significativa, sino que se produce un aumento de la dispersión de los resultados.

Estos resultados podrían indicar que el método ultrasonidos sí que supone una mejor dispersión del grafeno en la pieza final obteniendo esa mejora en los valores de flexión. Sin embargo, al aumentar la cantidad de grafeno se empezaría a producir aglomeraciones de grafeno.

Otro de los resultados más interesantes que se desprenden de este trabajo son los ensayos de choque térmico que se recoge para las piezas inyectadas en la Figura 7. En estos ensayos, se evalúa la resistencia a flexión tras someter a la probeta a un choque térmico en agua desde 300°C.

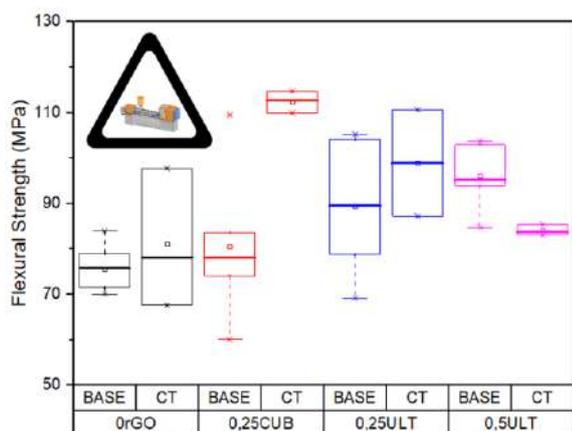


Figura 7. Ensayo de choque térmico de las probetas inyectadas.

Como se puede observar, las probetas sin grafeno presentan un buen comportamiento frente al choque térmico, si bien se observa un aumento de la variabilidad en los resultados. El resultado más llamativo es el aumento que se observa para las probetas con un 0,25% de grafeno, siendo el valor de resistencia a flexión mayor tras el ensayo de choque térmico.

Posiblemente, las tensiones residuales térmicas que se producen durante el ensayo pueden afectar a los mecanismos de endurecimiento que se producen durante la fractura [5]. No obstante, el aumento de carga de grafeno cambia este fenómeno lo que apuntaría a una mayor presencia de aglomerados de grafeno.

3.4 Impresión de prototipos.

En este trabajo se realizaron dos prototipos de componentes aeroespaciales. Uno de ellos, propuesto como parte de la colaboración del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), se trata del soporte de una lente que forma parte de un equipo de alta precisión que iría montado sobre el Rover Rosalind Franklin.

4.- CONCLUSIONES.

- La combinación del análisis de carbono, espectroscopía Raman y microscopía electrónica han permitido caracterizar el rGO durante los diferentes estadios del proceso, validando esta combinación de técnicas como método de control del rGO.
- Se han evaluado significativas mejoras en las propiedades mecánicas de las piezas con rGO. En concreto se ha evaluado la resistencia a flexión (mejora del 27%), microdureza (mejora del 20%) y la resistencia a la fractura (mejora de hasta un 80%). Se ha confirmado el efecto del grafeno sobre las propiedades de material, así como la complejidad de este efecto en propiedades como la resistencia al choque térmico.
- Se han realizado dos prototipos de componentes para el sector aeroespacial mediante la impresión por extrusión de pellets. Estos prototipos han permitido validar la técnica de procesado.

5.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Kuscer, I. Bantan, M. Hrovat, B. Malič, "The microstructure, coefficient of thermal expansion and flexural strength of cordierite ceramics prepared from alumina with different particle sizes", *Journal of the European Ceramic Society*, 2017.
- [2] Gómez-Navarro, C.; Burghard, M.; Kern, K. "Elastic properties of chemically derived single graphene sheets", *Nano letters*, 2008.
- [3] Hidalgo, J.; González-Velázquez, V.; Naranjo, J. A.; Berges, C.; Vázquez, E.; Herranz, G. "Towards mass production of graphene-reinforced Inconel 718 by powder injection moulding.", *Results in Engineering* 22, 2024.
- [4] Hu, X.; Yin, D.; Chen, X.; Xiang, G., "Experimental investigation and mechanism analysis: Effect of nanoparticle size on viscosity of nanofluids", *Journal of Molecular Liquids*, 2020.
- [5] Tan, H.; Yang, W., "Toughening mechanisms of nano-composite ceramics", 1998.t

COMPARATIVA MICROESTRUCTURAL DE SISTEMAS Fe-Ni-C-Cu OBTENIDOS MEDIANTE SINTERIZADO CONVENCIONAL Y DE RESISTENCIA ELÉCTRICA

A. Garrido¹, E. Fernández¹, J. A. Calero²

¹Universitat Politècnica de Catalunya, ETSEIB (Avda. Diagonal, 647, 08028 Barcelona),
adriangarridob@gmail.com

²AMES PM Tech Center (Camí de Can Ubach, 8, “Les Fallulles”, 08620 Sant Vicenç dels Horts)

Resumen: El Sinterizado por Resistencia Eléctrica (ERS) es una tecnología en desarrollo para la consolidación de polvos metálicos. Este método utiliza una corriente eléctrica de alta intensidad y bajo voltaje que genera calor, favoreciendo la cohesión de los polvos sin que se produzca difusión atómica. En este estudio, se comparan las microestructuras obtenidas mediante sinterizado convencional y ERS en sistemas de polvos Fe-Ni-C-Cu. Los resultados muestran que el ERS puede consolidar estos polvos sin difusión cuando se usan las condiciones adecuadas, aunque al aumentar la energía, se observan fenómenos de difusión y fusión parcial.

Palabras clave: *Electrical Resistance Sintering (ERS)*, Fe-Ni-C-Cu, consolidación, densificación, difusión

1. INTRODUCCIÓN.

La pulvimetalurgia es una técnica que permite fabricar piezas metálicas con control de porosidad, siendo el sinterizado convencional una de las formas más comunes. Este proceso implica la compactación de polvos y su posterior calentamiento, promoviendo la consolidación y la difusión atómica entre los componentes. Sin embargo, en algunas aleaciones, como las de alta entropía, es deseable evitar la difusión, lo que ha impulsado la búsqueda de métodos alternativos, como el Sinterizado por Resistencia Eléctrica (ERS).

El ERS consolida polvos metálicos conductores mediante el paso de corriente eléctrica, generando calor por efecto Joule en un tiempo muy corto (menos de 1 segundo). A diferencia del SPS (*Spark Plasma Sintering*), un método más controlado y estudiado, el ERS presenta la posibilidad de consolidar sin difundir los elementos, lo que lo convierte en una tecnología atractiva, aunque aún en investigación [1-5].

Este trabajo busca realizar una comparación entre el sinterizado convencional y el ERS, centrado en su capacidad para evitar la difusión en sistemas Fe-Ni-C-Cu.

2. OBJETIVOS.

El principal objetivo es comparar las microestructuras obtenidas por sinterizado convencional y ERS en combinaciones de polvos de Fe, Ni, C y Cu. Se analizarán los microconstituyentes observados en las probetas mediante microscopía óptica y electrónica, y se estimarán los fenómenos que ocurren durante el sinterizado ERS, como la fusión parcial.

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

Se utilizaron los siguientes polvos para fabricar las probetas: hierro (Fe), grafito grueso y fino, níquel (Ni), prealeado Fe-Ni (48%wt Ni) y cobre (Cu). La morfología y distribución de tamaño de los polvos se analizaron

mediante microscopía electrónica y se evaluó su impacto en la porosidad y consolidación.

En el sinterizado convencional, las probetas fueron compactadas a 210 o 700 MPa y calentadas en dos hornos diferentes:

- **Horno HC:** hasta 1120°C, en una atmósfera de 95% N₂ y 5% H₂ (en adelante, atmósfera 1NC) (Figura 1).
- **Horno HAT:** hasta 1290°C, en una atmósfera de 75% H₂ y 25% N₂ (en adelante, atmósfera 1A) (Figura 2).

En el ERS, los polvos fueron compactados a 210 MPa y sometidos a corrientes de 10, 15 o 18 kA durante breves periodos de tiempo (0.5 segundos en la etapa de consolidación). La Figura 3 muestra el diseño CAD de la máquina utilizada (EFFIPRO). Las probetas obtenidas por ambos métodos se cortaron y analizaron para estudiar la presencia de fenómenos difusivos y la consolidación alcanzada.

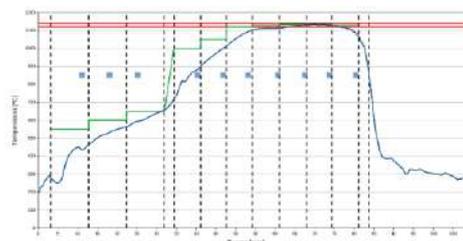


Figura 1. Ciclo térmico del horno HC, utilizado para el sinterizado convencional de probetas a 1120°C.

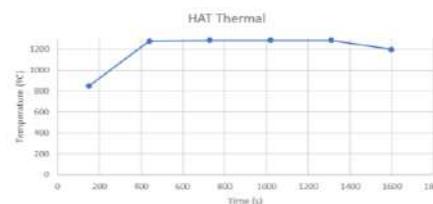


Figura 2- Ciclo térmico del horno HAT, utilizado para el sinterizado convencional de probetas a 1290°C.

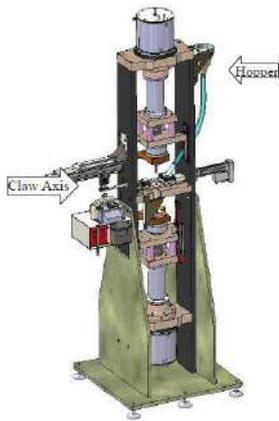


Figura 3: Diseño CAD de la máquina ERS-EFFIPRO, utilizada en el sinterizado por resistencia eléctrica.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos de los análisis microestructurales de las probetas sinterizadas mediante los métodos convencionales y ERS. El foco principal se centra en la comparación de los fenómenos de difusión y consolidación, así como en los cambios microestructurales observados en los diferentes sistemas.

4.1. Distribución y tamaño de los polvos.

La distribución de tamaños de partícula tiene un impacto clave en los fenómenos de difusión observados en los materiales sinterizados. La Figura 4 muestra la distribución diferencial en volumen del tamaño de los polvos utilizados en este estudio. Se observa una distribución heterogénea, especialmente en los polvos de grafito grueso y fino. Esta variación es relevante para el análisis de frentes difusivos, ya que la presencia de partículas de mayor tamaño puede limitar la uniformidad de la distribución de carbono en las probetas, lo que afecta directamente la microestructura final.

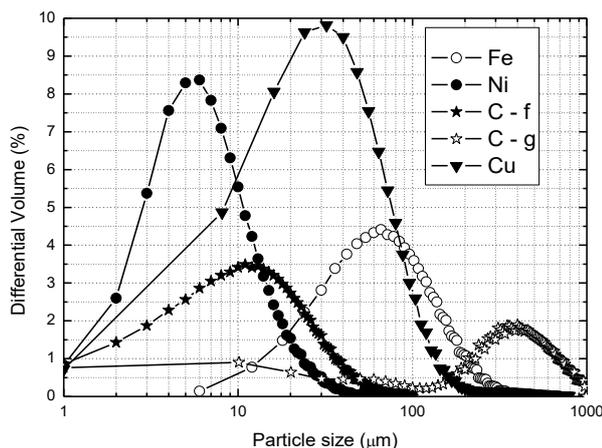


Figura 4. Distribución de tamaño de las partículas de polvos metálicos utilizados en el estudio.

4.2. Sinterizado convencional.

En las probetas obtenidas mediante sinterizado convencional, los ciclos térmicos en los hornos HC y HAT permitieron alcanzar temperaturas de 1120°C y 1290°C, respectivamente. Estas temperaturas son suficientes para promover la difusión atómica en los

sistemas Fe-Ni-C-Cu, lo que se refleja en las microestructuras obtenidas.

Probetas Fe + 1%wt grafito grueso: En las probetas sinterizadas a 1120°C en el horno HC, se observó la formación de microconstituyentes típicos de perlita y ferrita, en lugar de la perlita y cementita primaria esperada. Esto se atribuye a la falta de homogeneidad en la distribución del carbono debido al uso de grafito grueso, lo que impide una distribución más uniforme. El enfriamiento moderado durante el proceso también pudo influir en la formación de fases inesperadas (Figura 5).

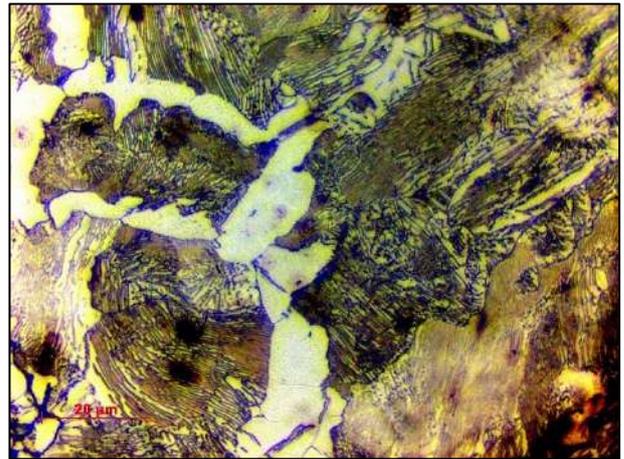


Figura 5. Microestructura de la probeta Fe + 1%wt grafito grueso, comprimida a 210 MPa y sinterizada a 1120°C en atmósfera 1NC, mostrando la formación de perlita y ferrita.

Probetas Fe + 1%wt grafito grueso + 5%wt Ni: En las probetas que combinan grafito grueso y 5%wt de Ni, se observó la formación de soluciones sólidas Fe-Ni. Esta formación fue más pronunciada en las probetas sinterizadas a 1290°C en el horno HAT, debido a las mayores temperaturas y tiempos de exposición, lo que favoreció una mayor difusión entre Fe y Ni (Figura 6). Además, la presencia de Ni claramente parece haber dificultado la formación de perlita y/o ferrita, facilitando la creación de fases de austenita Fe-Ni.

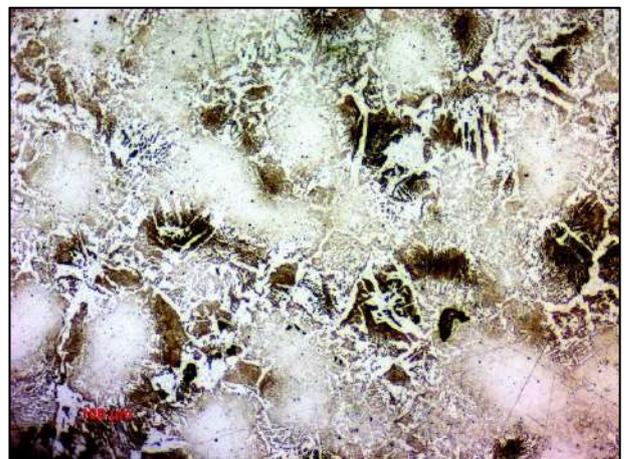


Figura 6. Microestructura de la probeta Fe + 1%wt grafito grueso + 5%wt Ni, comprimida a 700 MPa y sinterizada a 1290°C en atmósfera 1A, mostrando la formación de soluciones sólidas Fe-Ni.

Probetas Fe-Ni (48%wt Ni) prealeado + 1%wt grafito fino: Las probetas que contenían grafito fino y un prealeado Fe-Ni (48%wt Ni) mostraron una interesante variación en los fenómenos difusivos. En las probetas sinterizadas a 1120°C en el horno HC, no se observó una difusión significativa del carbono en la solución prealeada. Sin embargo, a 1290°C, se detectó la acumulación de carbono en los bordes de grano de la solución Fe-Ni, como se puede ver en la Figura 7. Este fenómeno fue corroborado mediante análisis químico por microscopía electrónica de barrido (SEM), que confirmó la ubicación preferencial del carbono en los límites de grano (Figura 8).

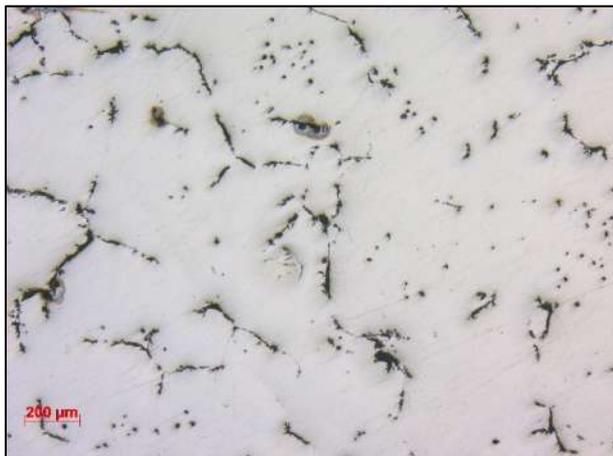


Figura 7. Microestructura de la probeta Fe-Ni + 1%wt grafito fino, sinterizada a 1290°C en atmósfera 1A, mostrando la colocación del carbono en los bordes de grano de la solución Fe-Ni.

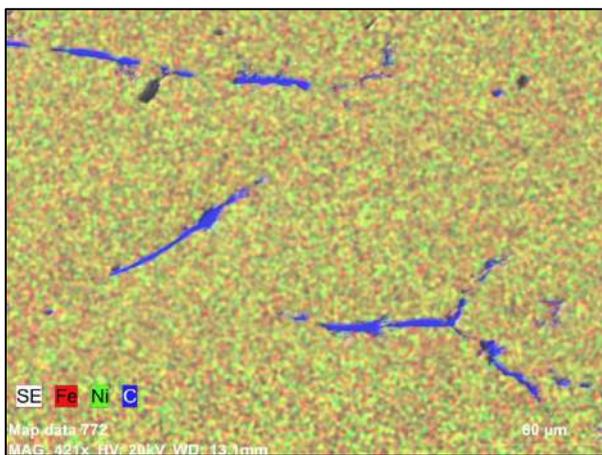


Figura 8. Análisis químico por SEM de la probeta Fe-Ni + 1%wt grafito fino, confirmando la acumulación de carbono en los bordes de grano.

Probetas Fe + 1%wt grafito grueso + 5%wt Ni + 3%wt Cu: En las probetas compactadas a 700 MPa y sinterizadas a 1290°C, se observaron zonas de martensita con retención de austenita (Figura 9). Esto sugiere que la presencia de Cu incrementa la templabilidad, favoreciendo la transformación martensítica en algunas regiones.

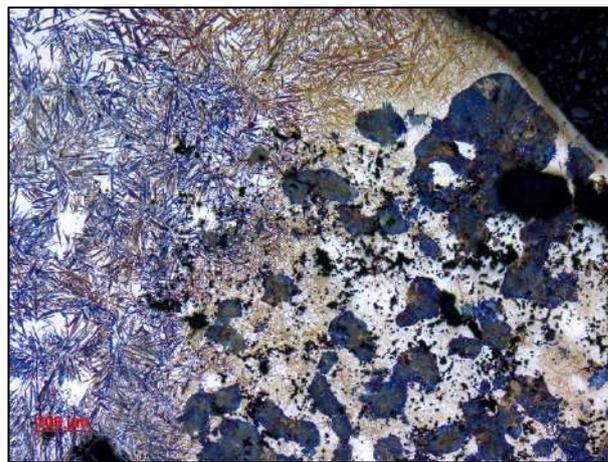


Figura 9. Microestructura de la probeta Fe + 1%wt grafito grueso + 5%wt Ni + 3%wt Cu, comprimida a 700 MPa y sinterizada a 1290°C en atmósfera 1A, mostrando la formación de martensita.

4.3. Sinterizado por Resistencia Eléctrica (ERS).

El ERS, al operar en tiempos extremadamente cortos y bajo una alta intensidad de corriente, mostró resultados contrastantes con respecto al sinterizado convencional. En general, se observó una buena consolidación de los polvos Fe-Ni-C-Cu sin fenómenos de difusión a corrientes de hasta 15 kA. A continuación, se detallan los resultados obtenidos en función de la intensidad de corriente utilizada.

Probetas Fe + 1%wt grafito grueso + 5%wt Ni + 3%wt Cu: En las probetas sinterizadas por ERS mediante el paso de 15 kA de corriente, se observó una consolidación adecuada sin la aparición de fenómenos de difusión o fusión. La Figura 10 muestra una presencia clara de Cu (color amarillo) no fundido. Se pueden deducir en consecuencia temperaturas alcanzadas menores a la temperatura de fusión del Cu (1080°C).

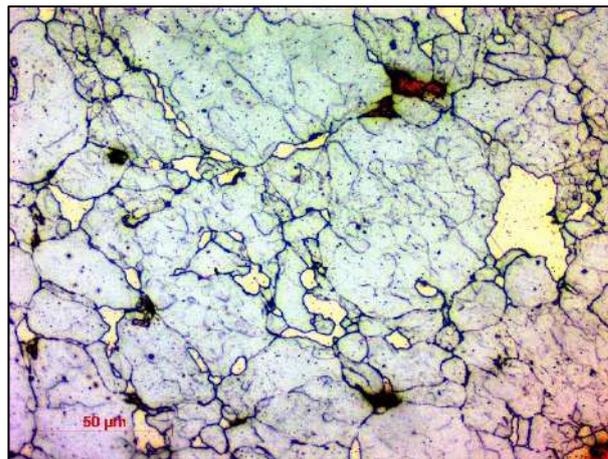


Figura 10. Microestructura de la probeta Fe + 1%wt grafito grueso + 5%wt Ni + 3%wt Cu, comprimida a 210 MPa y sinterizada por el paso de 15 kA de corriente, mostrando la ausencia de fenómenos difusivos significativos.

Probetas Fe + 1%wt grafito grueso (18 kA): El paso de 18 kA de corriente reveló una situación diferente. En esta condición, se observó un claro frente difusivo de carbono

en la matriz de Fe, lo que indica que el sistema alcanzó una temperatura suficientemente alta para permitir la difusión, e incluso la fusión parcial de la probeta (Figura 11). Se observó un crecimiento dendrítico de ledeburita, así como la formación de perlita con cementita primaria y ferrita en distintas zonas de la probeta, lo que sugiere que la temperatura máxima del sistema pudo haber superado, localmente, los 2400°C, como se estima en función de los frentes difusivos observados (Figura 11).

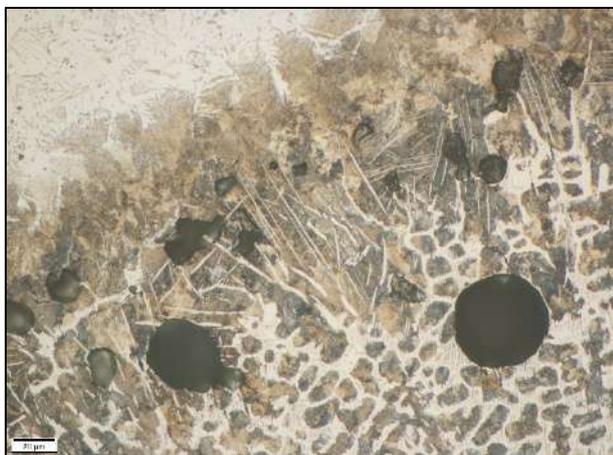


Figura 11. Microestructura de la probeta Fe + 1%wt grafito grueso, comprimida a 210 MPa y sinterizada por el paso de 18 kA de corriente, mostrando frentes difusivos y crecimiento dendrítico de ledeburita.

En general, los resultados del ERS muestran que la consolidación sin difusión es posible en corrientes de hasta 15 kA. Sin embargo, a 18 kA, el aumento excesivo de la temperatura provoca fenómenos de difusión y fusión, lo que subraya la importancia de un control preciso de la energía aplicada.

5. CONCLUSIONES.

Este estudio comparó las microestructuras obtenidas mediante sinterizado convencional y por Resistencia Eléctrica (ERS) en sistemas Fe-Ni-C-Cu, analizando fenómenos de difusión y consolidación.

5.1. Sinterizado convencional.

- El sinterizado a 1120°C mostró microestructuras de perlita y ferrita debido a la inhomogeneidad en la distribución del carbono (grafito grueso). Esto resalta la importancia de una distribución uniforme de los polvos para lograr microestructuras homogéneas y predecibles.
- A 1290°C, en probetas con 5%wt Ni, se observaron soluciones sólidas Fe-Ni, indicando una mayor difusión a mayores temperaturas. En probetas con prealeado Fe-Ni y grafito fino, se acumuló carbono en los bordes de grano a 1290°C, un fenómeno clave que explica la nula difusión del C en estos sistemas.

5.2. Sinterizado por Resistencia Eléctrica (ERS).

- El ERS permitió consolidar polvos Fe-Ni-C-Cu sin fenómenos de difusión atómica con corrientes de hasta 15 kA, lo que lo hace ideal para aplicaciones que requieren fases en mezcla estables o evitar difusión indeseada.

- Con 18 kA, se observaron frentes difusivos y fusión parcial, alcanzando temperaturas locales superiores a 2400°C. Este comportamiento subraya la necesidad de controlar la energía aplicada para evitar la difusión y fusión no deseada.

5.3. Efectos de los polvos y aplicaciones.

- La distribución de tamaño de los polvos, especialmente del grafito, fue determinante para la homogeneidad de las microestructuras. El grafito grueso no se distribuyó uniformemente y dificultó en consecuencia la formación de fases de equilibrio mientras que el cobre (3%wt Cu) aumentó la templabilidad, promoviendo la formación de martensita en algunas zonas.
- El ERS es una técnica prometedora para consolidar polvos sin difusión, ideal para materiales avanzados, mientras que el sinterizado convencional es más adecuado para procesos que requieren soluciones sólidas homogéneas y fases de equilibrio bien definidas.

En resumen, el ERS ofrece una rápida consolidación sin difusión, mientras que el sinterizado convencional proporciona una mayor estabilidad en la formación de fases de equilibrio. Ambos métodos tienen aplicaciones según los requisitos específicos de los materiales.

6. REFERENCIAS.

- [1]. J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas, y P. Urban, «A One-Dimensional Model of the Electrical Resistance Sintering Process», *Metall Mater Trans A*, vol. 46, n.º 2, pp. 963-980, feb. 2015, doi: 10.1007/s11661-014-2643-0.
- [2]. J. M. Montes, F. G. Cuevas, F. Ternero, R. Astacio, E. S. Caballero, y J. Cintas, «Medium-Frequency Electrical Resistance Sintering of Oxidized C.P. Iron Powder», *Metals*, vol. 8, n.º 6, Art. n.º 6, jun. 2018, doi: 10.3390/met8060426.
- [3]. E. Colombini, R. Rosa, L. Trombi, M. Zadra, A. Casagrande, y P. Veronesi, «High entropy alloys obtained by field assisted powder metallurgy route: SPS and microwave heating», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 210, pp. 78-86, may 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.06.065.
- [4]. K. R. Rao y S. K. Sinha, «Effect of sintering temperature on microstructural and mechanical properties of SPS processed CoCrCuFeNi based ODS high entropy alloy», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 256, p. 123709, dic. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123709.
- [5]. S.-H. Joo *et al.*, «Structure and properties of ultrafine-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloys produced by mechanical alloying and spark plasma sintering», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 698, pp. 591-604, mar. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.010.

SISTEMAS POLIMÉRICOS FUNCIONALIZADOS PARA LA PROTECCIÓN FRENTE A CORROSIÓN EN ALEACIONES DE MAGNESIO

J. Rodríguez¹, J. Gómez¹, M. Mohedano¹

¹ Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040, España, juliar07@ucm.es

Resumen: El magnesio es uno de los metales más utilizados en industrias como la automotriz o aeronáutica debido principalmente a su bajo peso. Sus aleaciones presentan excelentes propiedades mecánicas, baja densidad y reciclabilidad. Sin embargo, su principal inconveniente es su pobre comportamiento frente a la corrosión. Una de las formas de protección más empleadas son los recubrimientos, en especial, los orgánicos. En el presente trabajo se estudia el efecto de distintos pretratamientos sobre la aleación de magnesio AZ31 con la aplicación posterior de un barniz de base acuosa. Se caracterizan mediante perfilometría óptica, imágenes digitales, ángulo de contacto y microscopía electrónica de barrido, y su comportamiento a corrosión se estudia mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.

Palabras clave: Magnesio, AZ31, Corrosión

1. INTRODUCCIÓN.

El magnesio es el metal más ligero empleado en aplicaciones estructurales, normalmente combinado con aleantes para mejorar sus propiedades. Sin embargo, las aleaciones de magnesio presentan una clara desventaja: su baja resistencia frente a la corrosión.

Este mal comportamiento se debe principalmente a su bajo potencial de reducción y al poco carácter protector de la capa de óxido/hidróxido formada en su superficie. El proceso de corrosión estudiado en este trabajo se da en medio acuoso, en el que la disolución del magnesio sucede mediante una reacción electroquímica con el agua para dar hidróxido de magnesio e hidrógeno gaseoso.

El método de protección más común es la formación de recubrimientos. En este trabajo se realizarán recubrimientos de conversión, entre los que se encuentran los hidróxidos dobles laminares (LDH), y recubrimientos orgánicos, siendo estos últimos una opción cada vez más considerada por ser fáciles de fabricar y tener buena mojabilidad y adhesión al sustrato.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1. Material.

El material utilizado fue la aleación de magnesio AZ31. Las muestras tenían unas dimensiones de 30×40×3 mm y su composición en peso era la siguiente: < 0,08% Si, < 0,01% Cu, < 0,001% Ni, 0,2 – 1,4% Mn, 2,5 – 3,5% Al, < 0,005% Fe, 0,6 – 1,4% Zn, < 0,04% Ca.

2.2. Pretratamientos.

Las muestras se sometieron a cuatro pretratamientos superficiales diferentes:

- **Lijado.** Se utilizaron, sucesivamente, lijas de SiC de grano 120, 600 y 1200 para desbastar las muestras.

- **Limpieza Henkel.** Procedimiento comercial de limpieza química en dos etapas desarrollado por la empresa Henkel. La primera etapa (básica) consiste en una limpieza con Bonderite C-AK 4181 L (90 g/L), mientras que la segunda (ácida) se trata de un ataque con Bonderite C-IC 3610 (10 g/L).

- **Conversión Henkel.** Consta de tres etapas, las dos primeras son las ya explicadas en el punto anterior. Para la tercera etapa, en la que se obtiene el recubrimiento, se utilizó una mezcla de Bonderite M-NT 160 (13 g/L) y Bonderite M-NT 161 (15 g/L).

- **Tratamiento LDH.** Recubrimiento de Li-Al LDH en muestras previamente sometidas a una limpieza Henkel. Se preparó una disolución con los siguientes reactivos: LiNO₃ (0,0625 M), Al(NO₃)₃·9H₂O (0,125 M) y Na₂CO₃ (0,0625 M), y se añadió NaOH hasta pH 10. Finalmente, se introdujeron las muestras y disolución en un autoclave, que se mantuvo en un horno durante 24 horas a 125°C.

2.3. Recubrimiento orgánico.

Tras la preparación superficial, se aplicó el barniz proporcionado por el grupo POLYMAT. Este barniz está compuesto por un copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de butilo y se sintetiza con un surfactante fosfatado. Se depositaron 0,25 ml con ayuda de una pipeta Pasteur y se extendieron por toda la superficie con un aplicador. Por último, las muestras se dejaron reposar durante 24 horas en una cámara de humedad, a 23°C y con humedad relativa del 60%.

2.4. Caracterización y ensayos de corrosión.

Con el objetivo de caracterizar superficialmente todos los sistemas, se utilizaron las técnicas de perfilometría óptica, ángulo de contacto y microscopía electrónica de barrido (SEM). Para estudiar el comportamiento frente a la corrosión se realizaron pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica. Como medio corrosivo se utilizó una disolución de NaCl de 0,5% en masa. El

montaje incluía un potenciostato conectado a tres electrodos: un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo de grafito y el electrodo de trabajo, que en este caso es la muestra de AZ31. El área de contacto fue de 1 cm². Los tiempos de inmersión fueron 1 hora, 24 horas, 3 días, 7 días, 14 días y 21 días. En este trabajo se han representado los datos para 1 hora y 21 días por considerarse los más relevantes.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Caracterización de los pretratamientos.

Para el estudio del aspecto superficial de los pretratamientos se tomaron fotografías de la superficie, presentadas en la Figura 1 junto con micrografías obtenidas con el perfilómetro óptico como detalle y la muestra de recepción para una mejor comparación.

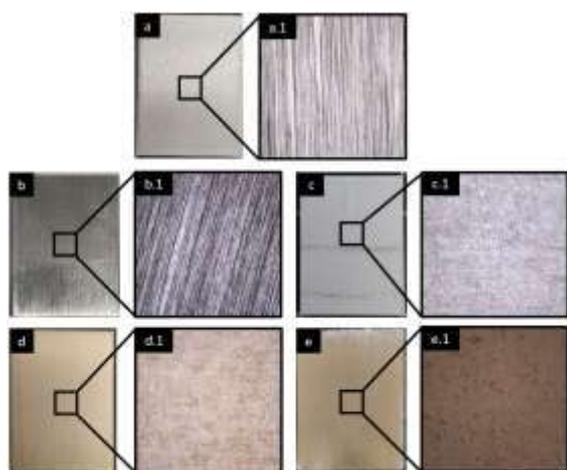


Figura 1. Fotografías y detalle de la superficie de la muestra de recepción y los pretratamientos: a) muestra de recepción, b) lija, c) limpieza Henkel, d) conversión Henkel, e) LDH.

La muestra lijada se vuelve más brillante y se puede observar la dirección de desbaste. Por el contrario, los otros tres pretratamientos dan a la aleación un acabado más mate, y un cambio de color a dorado en el caso de la conversión Henkel y LDH debido al cambio en la composición química de la superficie.

Con respecto a los parámetros de rugosidad, los valores de Sa obtenidos son similares entre sí (1,21 - 1,34 μm) y no difieren demasiado del valor correspondiente a la muestra de recepción (1,35 μm). Esto indica que todos los pretratamientos presentan cierta rugosidad, aunque en el caso de la lija el valor sea menor (0,54 μm). Un aumento de la rugosidad está relacionado con una mayor superficie de contacto, lo que podría mejorar la adhesión en el caso de luego aplicar un postratamiento.

En la Figura 2 se presentan las micrografías tomadas mediante SEM de la superficie de los cuatro pretratamientos. La muestra lijada tiene una superficie bastante uniforme, en la que se puede apreciar la dirección de desbaste. En la muestra de limpieza Henkel aparecen partículas ricas en azufre (detalle 1), ya que el compuesto empleado en la etapa de limpieza contenía

ácido sulfúrico. En el caso de la conversión Henkel, se usó una disolución con ácido hexafluorozirconico, por lo que las partículas blancas (detalle 2) son ricas en zirconio. Por último, en la muestra con tratamiento LDH se observa la estructura de copos característica de este tipo de compuestos, con nanoplacas que crecen perpendiculares a la superficie de la muestra.

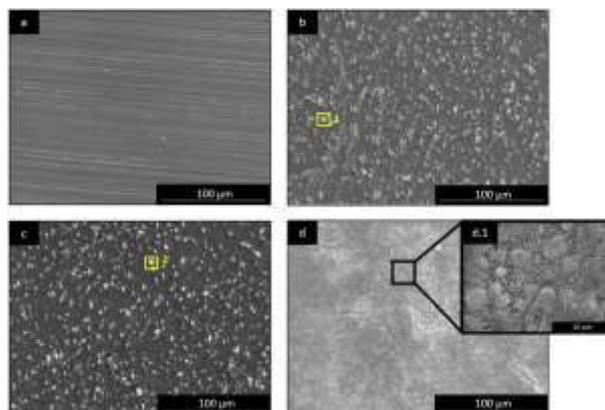


Figura 2. Micrografías de los pretratamientos (vista longitudinal): a) lija, b) limpieza Henkel, c) conversión Henkel, d) LDH y d.1) detalle de LDH.

En la Figura 3 se observan imágenes correspondientes a las medidas de ángulo de contacto con sus valores. En todos los pretratamientos el ángulo indica una superficie hidrofílica, ya que es menor de 90°. Sin embargo, esta hidrofiliencia es mucho mayor en los casos del recubrimiento de conversión y LDH, en los que no se pudieron obtener valores mediante software debido a su elevado carácter hidrofílico. En el caso del tratamiento LDH, la alta hidrofiliencia se debe a la presencia de grupos hidroxilo que interaccionan con las moléculas de agua formando puentes de hidrógeno [1].

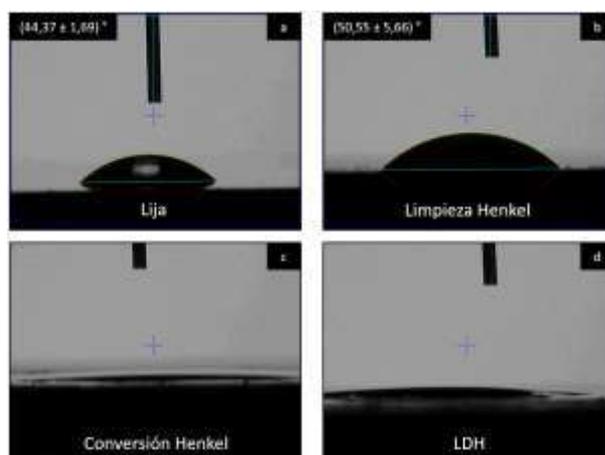


Figura 3. Imágenes obtenidas para el ángulo de contacto de los diferentes pretratamientos.

Se puede deducir que el barniz se podrá aplicar sin problema en todas las superficies, aunque tendrá mayor afinidad por estos dos últimos pretratamientos.

3.2 Comportamiento a corrosión de los pretratamientos.

En la Figura 4 se recogen los valores del módulo de impedancia a bajas frecuencias (0,01 Hz) para el material

base y los cuatro pretratamientos tras 1 hora de inmersión. Hay que señalar que el módulo de impedancia a bajas frecuencias sirve como un indicativo del comportamiento a corrosión del sistema [2].

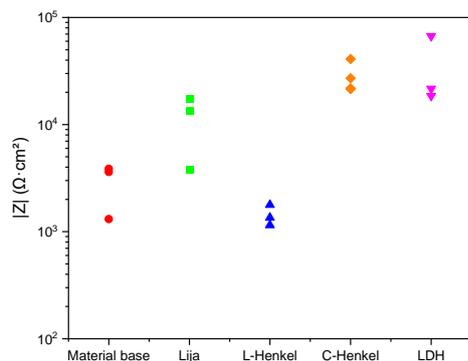


Figura 4. Módulo de impedancia después de 1 hora de inmersión en disolución NaCl 0,5% en masa.

Se observa que las muestras con menor módulo de impedancia y, por lo tanto, peor comportamiento a corrosión, son el material base y las sometidas a la limpieza Henkel. Los resultados de este pretratamiento pueden deberse a que los productos de corrosión creados durante el ataque químico no formen una capa lo suficientemente protectora. Las que presentan una mejor protección contra la corrosión son las muestras con conversión Henkel y tratamiento LDH, lo cual está relacionado con la formación de una capa de carácter protector. Para estas muestras se observa un ligero aumento del módulo de impedancia, pasando del rango de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ al rango de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

3.3 Caracterización de los recubrimientos orgánicos.

En la Figura 5 se observa con detalle la superficie de los sistemas con barniz aplicado sobre los diferentes pretratamientos. La cobertura es más uniforme en los sistemas de conversión Henkel y LDH. Sin embargo, en los pretratamientos con lija y limpieza Henkel se observan heterogeneidades, probablemente relacionadas con la acumulación de burbujas durante la aplicación debido a las características intrínsecas de las superficies.

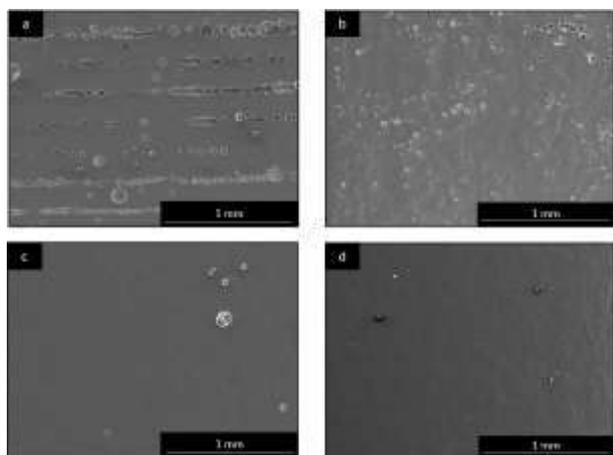


Figura 5. Micrográficas de los sistemas con barniz (vista longitudinal): a) lija, b) limpieza Henkel, c) conversión Henkel y d) LDH.

En la Figura 6 se muestran las micrográficas de corte transversal. Se comprueba que existe una capa continua de barniz en todos los casos. Sin embargo, se observa que el espesor de capa no es homogéneo. Esta heterogeneidad también se da entre las diferentes muestras.

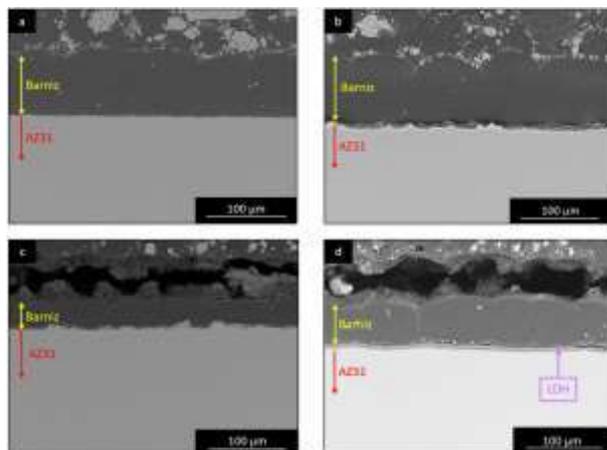


Figura 6. Micrográficas de los sistemas con barniz (vista transversal): a) lija, b) limpieza Henkel, c) conversión Henkel y d) LDH.

Los espesores medios de la capa de barniz en cada sistema fueron: $29,3 \pm 4,3 \mu\text{m}$ para el sistema con lija, $20,0 \pm 4,6 \mu\text{m}$ para el sistema con limpieza Henkel, $20,8 \pm 6,9 \mu\text{m}$ para el sistema con conversión Henkel y $23,12 \pm 3,1 \mu\text{m}$ para el sistema con LDH. Las heterogeneidades en el espesor pueden deberse a que la composición del barniz es demasiado acuosa.

Los valores de ángulo de contacto obtenidos son muy similares entre sí ($69-70^\circ$ en todos los sistemas), por lo que se deduce que el barniz se aplicó regularmente en todas las muestras. En todos los casos se obtiene un ángulo mayor que en cualquiera de los pretratamientos. Esto significa que la hidrofiliidad es menor, lo cual es deseable a la hora de someter los sistemas a un entorno corrosivo acuoso.

3.4 Comportamiento a corrosión de los recubrimientos orgánicos.

En la Figura 7 se recogen los valores del módulo de impedancia para los cuatro sistemas (pretratamientos + barniz) tras 1 hora de inmersión en NaCl 0,5% en masa. En esta figura se observa que:

- Todos los sistemas mejoran el comportamiento a corrosión con respecto al material base hasta dos órdenes de magnitud, llegando a tres órdenes de magnitud en el caso del sistema con LDH.
- La tendencia con respecto a los pretratamientos se mantiene. Esto se debe a que el electrolito puede penetrar por el barniz. Las posibles discrepancias pueden estar relacionadas con las heterogeneidades en el espesor.
- El sistema con limpieza Henkel obtiene los peores resultados, por lo que se descarta para las etapas posteriores de optimización.
- Los sistemas con lija y conversión Henkel obtienen resultados similares y proporcionan más protección. Sin embargo, se decide descartar también el sistema con lija,

ya que, desde el punto de vista industrial, la preparación superficial mecánica es un proceso lento, laborioso y difícil de aplicar en geometrías complejas.

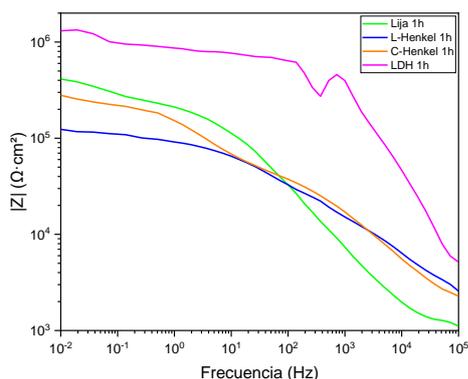


Figura 7. Evolución del módulo de impedancia tras 1 hora de inmersión.

3.5 Optimización de los recubrimientos: influencia del número de capas aplicadas.

En esta etapa se estudió el efecto de la aplicación de una segunda capa de barniz en los sistemas elegidos en la etapa anterior: conversión Henkel y LDH. En la Figura 8 se presentan las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido. En este caso, se observa que el espesor de la capa de barniz es más homogéneo. Los valores medios de espesor son $48,94 \pm 6,45 \mu\text{m}$ para el sistema con conversión Henkel y $41,23 \pm 3,58 \mu\text{m}$ para el sistema con LDH.

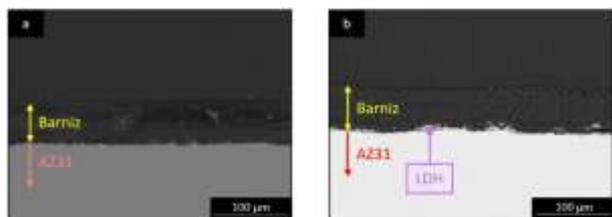


Figura 8. Micrografías transversales de los sistemas con dos capas de barniz: a) conversión Henkel y b) LDH.

En cuanto al ángulo de contacto, los valores son similares a los obtenidos con una capa, siendo de $65,12 \pm 0,41^\circ$ para la conversión Henkel y $66,22 \pm 1,15^\circ$ para el sistema con LDH, por lo que los sistemas siguen presentando menor hidrofiliicidad que los pretratamientos.

Finalmente, la variación del módulo de impedancia entre el inicio y el fin del ensayo de corrosión (1 hora y 21 días) se muestra en la Figura 9. El módulo de impedancia del sistema con conversión Henkel experimentó una disminución de dos órdenes de magnitud ($8,2 \cdot 10^5 - 9,9 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$), mientras que en el sistema con LDH la diferencia fue menor, pasando de $2,9 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $8,5 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Teniendo en cuenta estos resultados, se puede afirmar que el sistema dúplex con LDH es el que proporciona una mejor protección contra la corrosión. Esta protección puede deberse no sólo al carácter de capa barrera de la capa LDH sino también a su capacidad de protección activa, mediante la cual puede intercalar en sus galerías iones agresivos del medio y donde se podría

explorar también en un futuro la intercalación con inhibidores de corrosión [3].

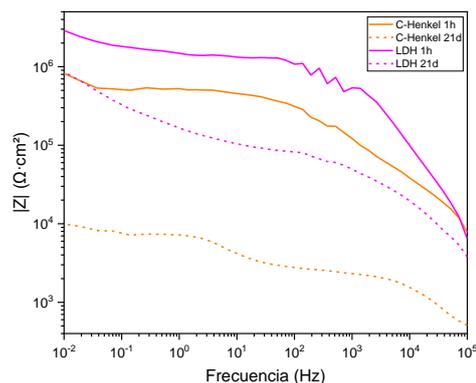


Figura 9. Módulo de impedancia a 1 hora y 21 días (dos pasadas).

4. CONCLUSIONES.

- Se aplicaron con éxito cuatro pretratamientos diferentes (lija, limpieza Henkel, conversión Henkel y LDH) sobre la aleación de magnesio AZ31 para la posterior aplicación de un barniz de base acuosa. Todos ellos presentan una superficie hidrofílica y una rugosidad similar. Respecto al comportamiento a corrosión, los pretratamientos con los mejores resultados son los basados en conversión Henkel y LDH.
- Se han desarrollado sistemas con aplicación de una sola capa de barniz obteniéndose recubrimientos en un rango de espesor no homogéneo.
- La aplicación del barniz disminuye el carácter hidrofílico de los sistemas y mejora en todos los casos el comportamiento a corrosión, como confirman los valores del módulo de impedancia de cada sistema.
- Durante el proceso de optimización de la aplicación del barniz, se comprobó que el empleo de una segunda capa resulta en la obtención de una superficie con espesor homogéneo. Además, los sistemas con una doble pasada muestran una mayor protección contra la corrosión según las medidas de impedancia electroquímica.
- Teniendo en cuenta los diferentes estudios, el sistema LDH + barniz es el que presenta los mejores resultados desde el punto de vista tanto de caracterización como de corrosión, en concreto con la aplicación de una doble pasada del barniz.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Guo, L., Wu, W., Zhou, Y., Zhang, F., Zeng, R., Zeng, J., "Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review", *Journal of Materials Science and Technology* 34 (9): 1455-66, 2018.
- [2] Pillado, B., Mingo, B., del Olmo, R., Matykina, E., Kooijman, A. M., Gonzalez-García, Y., Arrabal, R., Mohedano, M., "LDH conversion films for active protection of AZ31 Mg alloy", *Journal of Magnesium and Alloys* 11(1): 201-16, 2023.
- [3] Bouali, A. C., Serdechnova, M., Blawert, C., Tedim, J., Ferreira, M. G. S., Zheludkevich, M. L., "Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: A review", *Applied Materials Today* 21: 100857, 2020.

IN SITU CRYSTALLIZATION OF LASER-ACTIVATED METALLIC INKS FOR DIGITAL INKJET PRINTING

E. Ferrer¹, A. Lahlahi¹, J. B. Carda¹

¹ Department of Inorganic Chemistry, Universitat Jaume I (UJI), Avenue Vicent Sos Baynat, s/n, 12006 Castellón de la Plana, Spain, al404110@uji.es

Summary: This study presents a novel technique for enhancing ceramic decoration through inkjet printing by developing laser-activated metallic inks. This method consists of crystallizing metallic layers directly on ceramics using inks containing copper, nickel, or cobalt acetates. Pulsed laser irradiation at 1064 nm produces a metallic layer integrated into the glassy surface matrix. Scanning Electron Microscopy (SEM) shows integrated spherical structures with diameters smaller than 350 nm. The observed reflectance effect, indicated by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, is due to the resonant effects of surface plasmons of nanosized metal particles. Transmission Electron Microscopy (TEM) confirms the presence of crystals of approximately 20 nm. X-Ray diffraction analysis (XRD) confirms the laser-induced redox transformation of Cu (II), Ni (II) and Co (II) precursor acetates into reduced Cu (0), Ni (0) and Co (0) nanoparticles. The results of the Selected Area Electron Diffraction analysis (SAED) supports these findings. This pioneering approach holds great potential for advancing digital ceramic decoration techniques.

Keywords: Direct Laser Writing, Digital printing, Inks, Metallic film, Ceramic functionality.

1. INTRODUCTION.

Advanced laser technologies have opened new perspectives in surface processing, enabling the creation of micro- and nanoscale structures with wide-ranging functional applications. These laser-activated surface structures have significantly enhanced the performance of devices in sectors such as optics, electronics, and biomedicine. Among others, one of the recent areas under strong research interest involves laser-induced surface coloration, which affects optical properties due to modulation of light reflection, interference, and scattering on metallic and ceramic substrates [1]. This innovation has notable implications for industries ranging from solar energy, where laser techniques improve light absorption efficiency, to digital decoration processes like inkjet printing.

The ceramic tile industry has embraced these laser-activated advancements within the last years [2]. From traditional decoration methods to high-definition digital inkjet printing, new challenges and opportunities opened up, particularly in the development of inks capable of sustaining the demands of laser-assisted applications. Traditionally, the processing of ceramic pigments involved high-temperature and energy-intensive processes; however, sustainability concerns and advancements in laser processing have prompted research into alternative pigment formulations, including the use of metallic inks activated by laser energy [3]. These metallic inks offer unique advantages such as wear resistance and metallic effects ideal for durable customized surfaces [4].

2. METHODOLOGY.

The methodology followed in the experimental procedure is based on three inks of Cu, Ni and Co, which must be crystallized using laser technology. During this process, the ink composition, beam irradiance, and beam scanning type must be optimized, following this order, using XRD in each optimization. Once the samples are optimized, they are characterized separately using various techniques such as SEM, TEM, EDX and UV-Vis.

3. EXPERIMENTAL PROCEDURE.

3.1. Materials and methods.

The raw materials used to prepare copper, nickel and cobalt metallic inks by metal-organic decomposition were copper acetate ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$) from AppliChem (98 % purity), nickel acetate ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) from Merck (98 % purity), cobalt (II) acetate ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) from Merck (98 % purity), ceramic frit, branched polyethyleneimine (97 % purity) with medium Mw ~ 1200 g/mol as complexing and reducing agent as well as rheological agent adjusting the ink viscosity. High purity isopropanol was used as solvent.

A Raycus RFL-P120MX model pulsed fiber laser was used to decompose the deposited precursor. This equipment operates at a fundamental wavelength of 1064 nm. The scanning direction of the laser beam was controlled using a galvanometric scanner and focused using an f-theta telecentric lens ($f = 100$ mm), allowing coverage of areas larger than 25 cm² on the sample and surface scanning speeds ranging from 10 to 3000 mm/s. The diameter of the focused beam was 54 μm ($1/e^2$) on the surface. This equipment is a 120 W MOPA fiber

laser that uses Master Oscillator Power Amplification technology. The parameters have been calibrated with a thermal sensor whose model is F150(200)A-CM-16.

3.2. Preparation of metallic ink.

The metallic ink is distinguished in two parts: solid part and liquid part. On one hand, the solid phase includes copper, nickel, and cobalt acetate as metallic precursors. It also contains a prepared frit that will be the vitrifying part for the metallic layer to integrate into the ceramic substrate. On the other hand, the ink has a liquid phase that functions as a vehicle for the previous phase. 5 g of the solid phase (the amount of each depending on the ratio Metal:Frit) was dispersed in 1 mL of isopropyl alcohol (IPA), which will be the solvent. Additionally, 1 drop of polyethyleneimine (PEI) was added, which is a polymer containing C and N and induces the formation of a Cu, Ni and Co coordination polymer with a high stability constant. The composition of Cu, Ni and Co inks can be seen in *Table 1*. Therefore, this polymer acts as both a reductant and a rheology modifier (step 1). The resulting viscous ink was applied using a doctor blade onto a ceramic substrate containing a glaze based on the same frit composition (step 2). The deposited ink was kept under an IR lamp for 10 minutes to dry (step 3). This prepared layer will be crystallized by laser radiation (step 4).

Table 1. Metallic ink compositions studied.

Reference	Acetate (g)	Frit (g)	Ratio Metal:Frit	PEI (drops)	IPA (mL)
Cu-100	0.5	0	1:0	1	1
Cu-50	0.25	0.25	1:1	1	1
Cu-20	0.1	0.4	1:4	1	1
Cu-10	0.05	0.45	1:10	1	1
Ni-100	0.5	0	1:0	1	1
Ni-50	0.25	0.25	1:1	1	1
Ni-20	0.1	0.4	1:4	1	1
Ni-10	0.05	0.45	1:10	1	1
Co-100	0.5	0	1:0	1	1
Co-50	0.25	0.25	1:1	1	1
Co-20	0.1	0.4	1:4	1	1
Co-10	0.05	0.45	1:10	1	1

3.3. Laser digital patterning process.

On the one hand, to optimize laser conditions, different power levels (12, 24, 36 and 60 W) have been studied for copper, nickel, and cobalt samples. In the three cases, the scanning speed of the beam has been 2000 mm/s. However, the pulse frequency and duration have been different. For the copper sample, it was 1000 kHz and 17 ns, and for the nickel layer, it was 500 kHz and 100 ns and for the cobalt layer, it was 1000 kHz and 100 ns. *Table 2* shows the irradiance and fluence values for each experiment.

On the other hand, the type of scanning used in laser deposition is crucial for the crystallization of the metal layer. Bidirectional Continuous (BDC) scanning, where the laser beam scans in both directions without stopping, promotes a uniform advancement of the molten front by preventing cooling at the line change. In contrast, Bidirectional Discontinuous (BDD) scanning

involves the laser pausing at the end of each line before changing direction, which can influence the deposition process and affect the final crystallization.

Table 2. Summary of irradiance and fluence values for experiments on copper, nickel and cobalt layers.

Reference	Irradiance (MW/cm ²)	Fluence (J/cm ²)
Cu-12W	30.82	0.52
Cu-24W	61.64	1.05
Cu-36W	92.47	1.57
Cu-60W	154.11	2.62
Ni-12W	10.48	1.05
Ni-24W	20.96	2.10
Ni-36W	31.44	3.14
Ni-60W	52.40	5.24
Co-12W	5.24	0.52
Co-24W	10.48	1.05
Co-36W	15.72	1.57
Co-60W	26.20	2.62

4. RESULTS AND DISCUSSION.

4.1. Film optimization by XRD.

After synthesizing and depositing the Cu, Ni and Co inks, they must be crystallized using laser technology. Parameters that depend significantly on crystallization should be optimized by X-ray diffraction, such as ink composition, irradiance, and type of scanning.

In this section, the crystallographic analysis of the films will be carried out according to their composition in *Figure 1 (a, b, c)*, the optimum irradiance in *Figure 1 (d, e, f)* and the optimum scan type in *Figure 1 (g, h, i)*. Each figure has 3 sections corresponding to the Cu (a), Ni (b) and Co (c) film.

This section analyses the crystal structures of copper, nickel, and cobalt films based on data from the International Centre for Diffraction Data (ICDD). Copper, with ICDD card [00-003-1005], has an FCC structure with a lattice parameter of 3.607 Å, and diffraction peaks at angles 2θ, 43.40 ° and 50.55 °, corresponding to (111) and (200) planes. Nickel, from ICDD card [00-004-0850], also has an FCC structure with a 3.523 Å lattice parameter, showing diffraction at 2θ, 44.50 ° and 51.95 °. Similarly, cobalt, according to ICDD card [00-015-0806], has an FCC structure with a lattice parameter of 3.5447 Å, and peaks at 2θ, 44.50 ° and 51.95 °, corresponding to the (111) and (200) planes.

4.1.1. Effect of ink composition.

Regarding the optimization of the ratio (Metal:Frit), the differences in intensities between the peaks of the specific metal can be observed depending on the ink composition, as seen in *Figure 1 (a, b, c)*.

It is noted that all Cu and Co inks (a, c respectively) behave in the same way. The 1:0 ratio results in the desired crystalline phase but lacks adhesion, while the 1:10 and 1:4 ratios improve adhesion but do not crystallise the important peaks (111 and 200). In the case of Ni ink, no crystalline phase is observed with a 1:0 or 1:10 ratio due to poor adhesion, but with a 1:4 ratio partial crystallisation occurs. Complete reduction

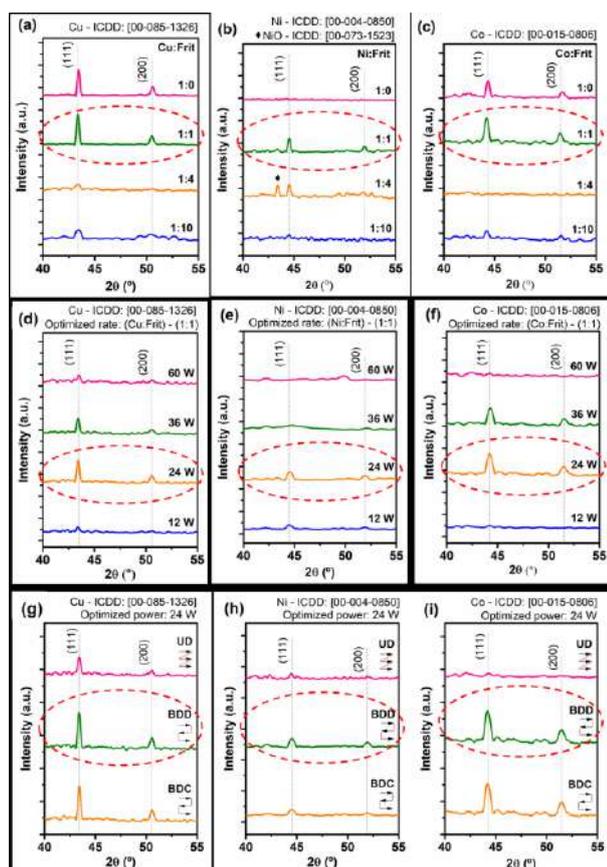


Figure 1. XRD of Cu ink (a), Ni ink (b) and Co ink (c) irradiated at different compositions of the metal; XRD of Cu-50 (d), Ni-50 (e) and Co-50 (f) samples irradiated at different irradiances; and XRD of Cu-50-24W (g), Ni-50-24W (h) and Co-50-24W (i) samples.

and the desired crystalline phases are achieved with a 1:1 ratio in all cases, which gives optimum adhesion and crystallisation.

4.1.2. Effect of laser irradiance.

After optimizing the ratio (Metal:Frit), the laser irradiance must be optimized, since it is a parameter that can significantly vary the crystallization of the metal film. Hence, *Figure 1 (d, e, f)* shows the different diffractograms varying the power at 12 W, 24 W, 36 W and 60 W, but shown together with their respective irradiance and fluence (as indicated in *Table 2*).

Visualizing these graphs, the behaviour is the same in the three cases. At a power of 12 W, hardly any metal has crystallized, whereas when the power is increased to 24 W, the peaks corresponding to the metal are more intense. However, if the power is increased further, at 60 W power, the metallic film is being stripped off, so the crystalline structure is stripped off, and the amorphous structure would predominate.

Based on the results obtained, for the study of copper, nickel and cobalt films, the power has been optimized at 24 W, whose irradiances are 62 MW/cm², 21 MW/cm² and 10 MW/cm², respectively.

4.1.3. Effect of scanning type.

To optimise the ink by XRD, the scanning direction of the laser must be considered, as it significantly influences the crystallisation. Three types of scanning

were examined: bidirectional continuous (BC), bidirectional discontinuous (BD) and unidirectional (UD). The behaviour is seen in *Figure 1 (g, h, i)* for Cu, Ni and Co films, respectively.

In the case of copper films, all scanning types produced crystallisation, while BD provided the highest degree of crystallisation. In contrast, nickel and cobalt films showed minimal crystallinity with the UD scanning due to rapid cooling during non-irradiated returns. Bidirectional scanning, both continuous and discontinuous, stabilised the molten zones, improving crystallinity, although BC occasionally caused edge defects.

Finally, bidirectional scanning, especially BD, was optimal for crystallisation.

Once this optimisation has been completed, characterisation of the copper, nickel and cobalt films will be carried out using other techniques.

4.2. Nanostructural analysis using electron microscopy.

SEM micrographs of the copper, nickel and cobalt layers reveal different surface characteristics. The copper layer (*Figure 2 (a)*) has nanometre-sized spherical particles, ranging in size from 50 to 350 nm and averaging 150 nm in size, which cause plasmonic effects that give the layer a blue colour. The nickel layer (*Figure 2 (b)*) has smaller, spherical, adherent particles embedded in a glassy matrix, with sizes ranging from 10 to 225 nm and an average of 125 nm. In contrast, the cobalt layer (*Figure 2 (c)*) has randomly dispersed irregular particles, with an average size of 90 nm. All layers show plasmonic resonances due to their high surface-to-volume ratio, which influences light absorption and colour.

In addition, energy dispersive X-ray analysis (EDX) has been carried out, showing the metallic composition of each layer (Cu, Ni and Co).

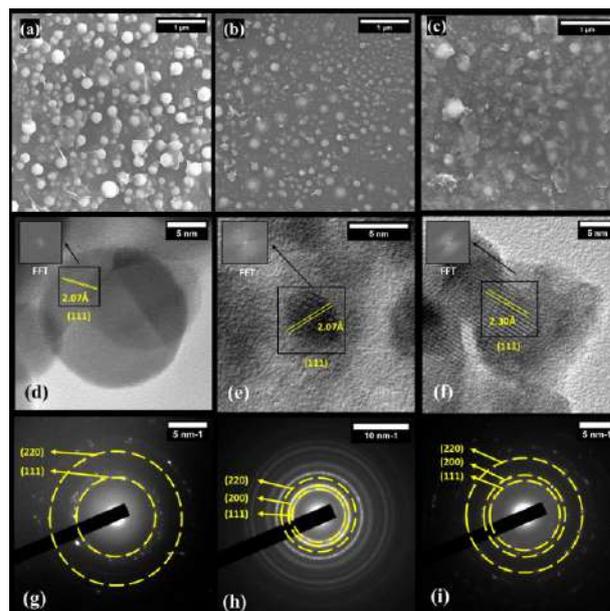


Figure 2. SEM micrographs of Cu-50-24W (j), Ni-50-24W (k) and Co-50-24W (l) samples; and HRTEM images and ring diffraction patterns of Cu-50-24W (m, p), Ni-50-24W (n, q) and Co-50-24W (o, r) samples.

The study used high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and selected area electron diffraction (SAED) to analyse the morphology and crystallinity of laser-crystallised copper, nickel and cobalt nanoparticles. HRTEM images revealed clear crystallographic planes, with the Inverse Fourier Transform (IFFT) identifying the (111) plane with an interplanar spacing of 2.07 Å in both copper (Figure 2 (d)) and nickel (Figure 2 (e)) samples. SAED patterns of Cu and Ni (Figure 2 (g) and (h), respectively) confirmed the highly crystalline structure of the nanoparticles, showing well-defined diffraction rings for both the (220) and (111) planes.

Furthermore, in the case of the cobalt layer, HRTEM image, seen in Figure 2 (f), identified a cobalt metal structure with an interplanar distance of 2.30 Å for the (111) plane. SAED patterns (Figure 2 (i)) confirmed the highly crystalline structure of the cobalt nanoparticles, showing distinct diffraction rings for the (220), (200) and (111) planes.

Other observed rings, of Figures 2 (g), (h) and (i), were attributed to frit phases, which were not the focus of the study.

4.3. Optical properties analysis.

The glazed ceramic obtained after laser treatment exhibited a continuous, coloured, and metal-like surface appearance, as observed in Figure 3, where on one side, a sample of copper ink treated (Cu-50) at 31, 62, 92, and 154 MW/cm² is shown in Figure 3 (a); on the other side, a sample of nickel ink (Ni-50) is displayed in Figure 3 (b), illustrating the layers obtained by irradiating at 10, 21, 31, and 52 MW/cm²; in addition, below in Figure 3 (c), the treated cobalt ink (Co-50) is observed at 5, 10, 16 and 26 MW/cm². These images clearly show the laser-treated areas on the metallic squares as well as the deep blue raw copper ink layer, the light blue raw nickel ink layer and the red raw cobalt ink layer. The original surface of the white glazed tile is also observed. The laser beam was scanned continuously bidirectionally, although the images also show the results obtained by scanning unidirectionally or discontinuously bidirectionally.



Figure 3. Image of irradiated ink with different values of laser irradiance and different types of scanning (a) Cu-50, (b) Ni-50 and (c) Co-50 samples.

UV-visible spectroscopy is used to analyse, the treated layers can be explained better with absorbance spectra. The typical maximum absorbance of Cu, Ni and Co are 450, 350 and 400 nm, respectively; with these bands, the coloration can be explained by the effect of plasmon resonance [5].

5. CONCLUSIONS.

After carrying out this project on the synthesis, deposition and crystallization of copper, nickel and cobalt coatings using laser operating at 1064 nm. It becomes evident how this laser coating method offers advantages over traditional pigment inks, requiring much less energy and time. Furthermore, it is a fully scalable industrial process, eliminating the need for thermal treatments for the ink components.

Firstly, X-ray diffraction (XRD) has confirmed the crystallization of single metallic phases of Cu, Ni and Co.

Secondly, by SEM, it is observed that the average particle size of Cu, Ni and Co films: 120, 120 and 90 nm. Furthermore, by HRTEM, crystal sizes of less than 20 nm are observed whose interplanar distances correspond to the metallic phases of Cu, Ni and Co, promoting plasmon resonance effects.

In addition, UV-Vis spectroscopy of the ink identifies the absorption band of the metallic nanoparticles.

6. FUTURE LINES OF RESEARCH.

This research project explores a new area, opening up several future study directions. First, the composition of metallic inks will be improved by incorporating new metals or alloys to enhance their physical and chemical properties, and by modifying ink rheology to increase deposition precision in inkjet printing.

Furthermore, an investigation into the electrical and optical properties of crystalline metallic layers will assess their performance in various technological applications.

Finally, the research will be applied to emerging technologies, such as printed electronics, medical device manufacturing, the automotive industry, and energy applications like printed solar cells and flexible batteries, along with advancing ceramic functionalities.

7. REFERENCES.

- [1] Liu, H.; Lin, W.; Hong, M. Surface Coloring by Laser Irradiation of Solid Substrates. *APL Photonics* 2019, 4 (5). <https://doi.org/10.1063/1.5089778>.
- [2] Atılgan Türkmen, B.; Karahan Özbilen, Ş.; Budak Duhbacı, T. Improving the Sustainability of Ceramic Tile Production in Turkey. *Sustain Prod Consum* 2021, 27, 2193–2207. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2021.05.007>.
- [3] Enríquez, E.; Reinoso, J. J.; Fuertes, V.; Fernández, J. F. Advances and Challenges of Ceramic Pigments for Inkjet Printing. *Ceram Int* 2022, 48 (21), 31080–31101. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.155>.
- [4] Wu, Q.; Long, W.; Zhang, L.; Zhao, H. A Review on Ceramic Coatings Prepared by Laser Cladding Technology. *Optics and Laser Technology*. Elsevier Ltd September 1, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2024.110993>.
- [5] Wapnir, R. A. Copper Absorption and Bioavailability. *Am. J. Clin. Nutr.* 1998, 67 (5), 1054S–1060S. DOI: 10.1093/ajcn/67.5.1054s.

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.