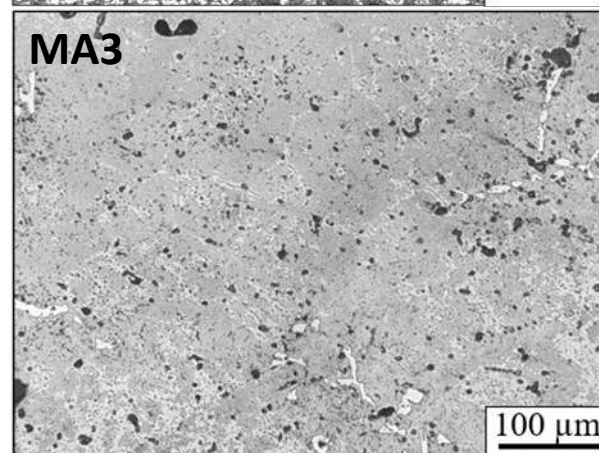
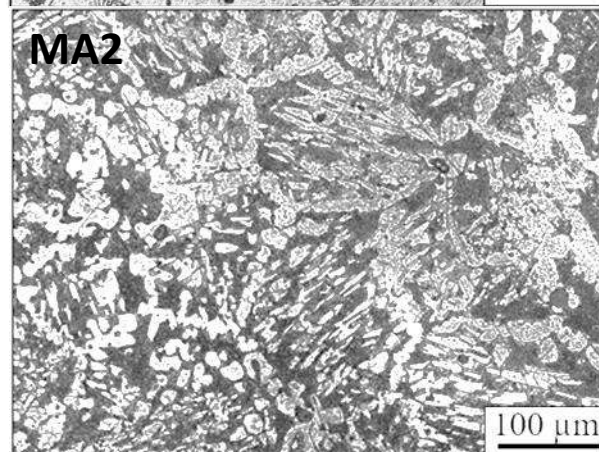
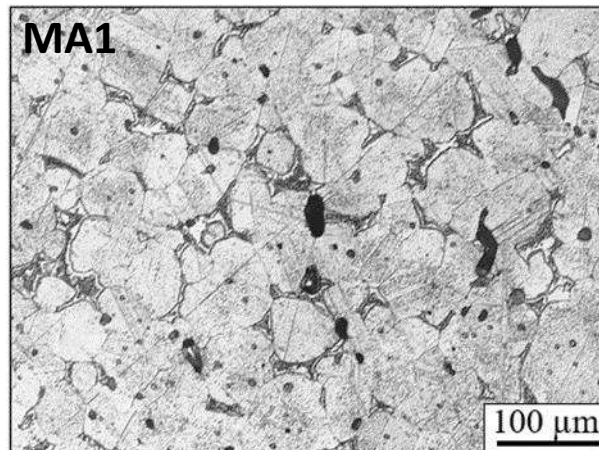


Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES



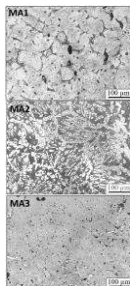


Imagen de Portada:

Micrografías de aleaciones MA1 (22,5Cr-19,5Co-3,4Cu-3,5Ni), MA2 (22Cr-6,5Co-4,7Cu-4,7Ni) y MA3 (29,9Cr-3,2Co-0,9Cu-1Ni) producidas por PIM.

“Diseño de nuevas aleaciones maestras para sistemas de hidrógeno de alta temperatura”

I. Durán; J. Hidalgo; G. Herranz

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

José 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

Selección de Trabajos presentados al Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Grado en ingeniería en Materiales 2024 (y II)

Procesamiento y caracterización de estructuras ligeras tipo sándwich (FC-NÓMEX)

A. Sánchez Romero; A. Romero Gutiérrez; S. Horta Muñoz 1

Estudio del comportamiento bajo carga mecánica a alta temperatura de películas de anodizado basadas en ácido cítrico sobre aleaciones de aluminio Al-Mg-Si

J. Gómez; D. Álvarez; S. Valverde 5

Diseño de nuevas aleaciones maestras para sistemas de hidrógeno de alta temperatura

I. Durán; J. Hidalgo; G. Herranz 9

Optimization of the Raney Ni coating production process for catalysis purposes in hydrogen generation

L.E. Sanz; B. Garrido; V. Albaladejo; I. Garcia Cano; J. Sánchez 13

Synthesis and deposition of BiVO₄ thin films for photodegradation of organic contaminants

C. Sánchez García; J. González Cuadra; J. Bautista Carda 17

EDITORIAL

Un año más, SOCIEMAT edita un nuevo número de la revista Material-ES, el cual completa la selección de trabajos presentados por jóvenes investigadores/as 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, iniciada en el último número de 2023. Como ya es costumbre, la calidad de los trabajos presentados es muy elevada y permite ser muy optimistas con el futuro de la ciencia de materiales en España, dado el gran nivel de todas las personas participantes. Nuestro mayor agradecimiento por sus trabajos y a sus orientadores por la seriedad con la que afrontan la formación de nuevas generaciones de investigadores en materiales.

Siguiendo la tradición iniciada con la pandemia, hemos iniciado el V Ciclo de Conferencias SOCIEMAT, que en esta edición ha comenzado con la participación de la Profesora Dra. Irene García Cano, del CPT, y ha continuado con el Dr. Alberto Palmero del ICMS. El ciclo se completará con las conferencias del Dr. Jordi Díaz, de la UB, la Dra. Ana Conde del Campo, del CENIM, y el Dr. Miguel Algueró, del ICMM. Un nuevo ciclo con charlas de tremendo impacto impartidas por los mejores especialistas.

Este año celebramos el 3er Congreso Nacional de Divulgación de Materiales, Materdivulga 2025, los días 11-13 de junio en Toledo, que seguirá celebrándose de forma bienal alternando con el Congreso Nacional de Materiales. Por otra parte, este año se celebra el Congreso FEMS EUROMAT 2025, que tendrá lugar en Granada del 14 al 18 de septiembre. Apenas acabado el plazo de envío de resúmenes, podemos ya augurar un gran éxito, con más de 2000 resúmenes recibidos para unos 60 simposios. Desde la organización del congreso y la directiva de SOCIEMAT agradecemos efusivamente el gran apoyo recibido por todas las personas relacionadas con SOCIEMAT, que han volcado sus energías en la organización y en la difusión del evento. Os esperamos en septiembre en Granada. Muchas gracias.

PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS LIGERAS TIPO SÁNDWICH (FC-NÓMEX)

A. Sánchez Romero¹, A. Romero Gutiérrez¹, S. Horta Muñoz¹

¹Escuela de Ingeniería Industrial y Aeroespacial (EIIA), Instituto de Investigación Aplicada a la Industria Aeronáutica (INAIA), Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), 45071 Toledo, España, abraham.sanchez@uclm.es, ana.rgutierrez@uclm.es, sergio.horta@uclm.es

Resumen: Se investiga la influencia de los parámetros de procesamiento en la fabricación de paneles sándwich con pieles de fibra de carbono y núcleo de nómex. Para ello, se analizan siete configuraciones variando el espesor de las pieles y el núcleo, la presión y el vacío en el curado, y la geometría de las celdillas. Se emplearon dos métodos de fabricación: cocurado, donde pieles y núcleo se curan simultáneamente, y coencolado, que utiliza un adhesivo con curado adicional. Los resultados muestran que el cocurado es más eficiente en tiempo, recursos y propiedades mecánicas, pero presenta mayor defectología. Los paneles coencolados, aunque tienen menos defectos, muestran una adhesión piel-núcleo inferior. La variación en la presión y el vacío afecta a la porosidad, mientras que el espesor de las pieles, el núcleo y la geometría de las celdillas influyen en las tensiones soportadas y en la rigidez.

Palabras clave: Material compuesto, Estructura tipo sándwich, Polímero reforzado con fibra de carbono, Nómex honeycomb.

1. INTRODUCCIÓN.

Los paneles tipo sándwich han tomado protagonismo en las últimas décadas, convirtiéndose en uno de los materiales más utilizados en el sector de la construcción y el transporte, debido a que aportan resistencia y rigidez a las estructuras manteniendo un bajo peso [1, 2]. Estos materiales son utilizados en la industria aeroespacial en suelos, superficies de control e interiorismo de aeronaves, en la industria naval en cubiertas y refuerzos estructurales, en la industria automovilística en carrocerías de automóviles de competición y, en la industria de la energía eólica para la fabricación de palas de aerogeneradores, entre otras muchas aplicaciones [3]. Los paneles sándwich están formados por dos pieles y un núcleo central [2] que permiten obtener un buen comportamiento mecánico en las direcciones contenidas en el plano y optimizar la resistencia del material en la dirección perpendicular al plano. Dependiendo del método de fabricación se pueden obtener dos tipos de estructuras: cocuradas y coencoladas. Las estructuras cocuradas son aquellas que se obtienen mediante la unión de las pieles y el núcleo, ambos sin polimerizar, en una única etapa de curado. Por su parte, las estructuras coencoladas son aquellas en las que las pieles y el núcleo, estando al menos uno de estos componentes ya polimerizado, se une al otro mediante una etapa de curado adicional.

El método y los parámetros de procesamiento de los paneles sándwich y los materiales y adhesivos empleados influyen en sus propiedades, defectología y modo de fallo [3]. Para llevar a cabo un análisis mecánico de este tipo de materiales se realiza una idealización de la estructura, en la que se aproximan las cargas, estableciendo que las pieles son las responsables de soportar las tensiones normales y el núcleo las tangenciales.

Entre las diferentes combinaciones de materiales que se pueden utilizar para la fabricación de paneles sándwich, destaca el uso de pieles de laminados de fibra de carbono (FC) y núcleo honeycomb de nómex, debido a que presentan funcionalidades adicionales respecto a los paneles fabricados con otro tipo de materiales, tales como fibra de carbono o vidrio y aluminio [4]. Algunas de estas son la capacidad de alternar la orientación de las capas para optimizar las propiedades mecánicas de la estructura, la mayor estabilidad a altas y bajas temperaturas, la elevada rigidez específica y resistencia mecánica y a la corrosión.

El objetivo de esta investigación es la obtención de un método de procesamiento óptimo de paneles sándwich (FC-Nómex) respecto a defectología y comportamiento mecánico, así como la determinación del método de fallo de los paneles obtenidos introduciendo variaciones en los parámetros de fabricación, el espesor de las pieles y el espesor, tamaño y geometría de la celdilla del núcleo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

2.1. Materiales.

Las pieles de los paneles sándwich han sido obtenidas mediante la laminación de preimpregnados de fibra de carbono *HexPly Epoxy Matrix M79/34%/UD300/CHS* formados por un 34% de resina epoxy M79 y fibras de carbono de alta resistencia UD300 [5], siguiendo una secuencia de laminación $[0,90]_s$ y $[0,90]_{2s}$. Se utilizan núcleos celulares de nómex, cedidos por “*Aernnova Composites S.A.*” y caracterizados por tener celdillas hexagonales y rectangulares de diferentes tamaños y espesores. El adhesivo utilizado en las estructuras coencoladas ha sido *Araldite 2015-1*, que es un adhesivo epoxi bicomponente [6].

Se fabrican siete configuraciones diferentes de paneles tipo sándwich, en las que se introducen variaciones en el método de procesamiento, espesor de las pieles, vacío y presión durante el ciclo de polimerización, espesor del núcleo y tamaño y geometría de celdilla. Las configuraciones estudiadas se presentan en la Figura 1, así como las características de los materiales utilizados en cada configuración. La configuración inicial, utilizada como referencia (C1), se trata de un panel cocurado de piel simple con secuencia de laminación $[0,90]_s$ y núcleo honeycomb hexagonal con celdilla de diámetro 5.7 mm y espesor 12.7 mm que ha sido conformado aplicando una presión de 2 bar y un vacío de 500 mmHg.

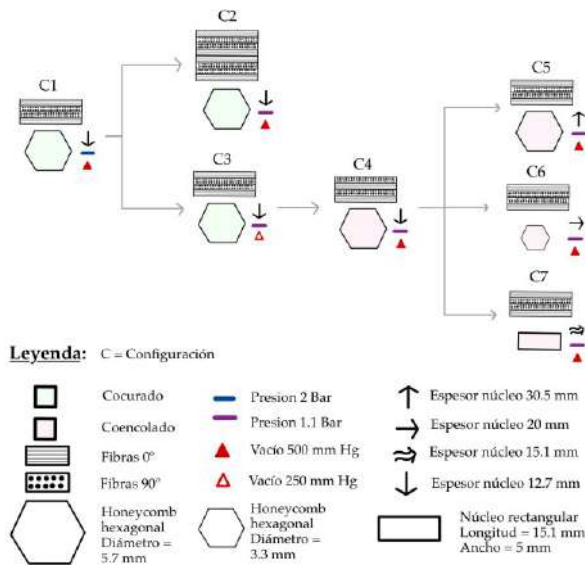


Figura 1. Configuraciones estudiadas.

2.2. Procedimiento experimental.

El proceso de fabricación seguido para estructuras coencoladas y cocuradas se muestra en la Figura 2.

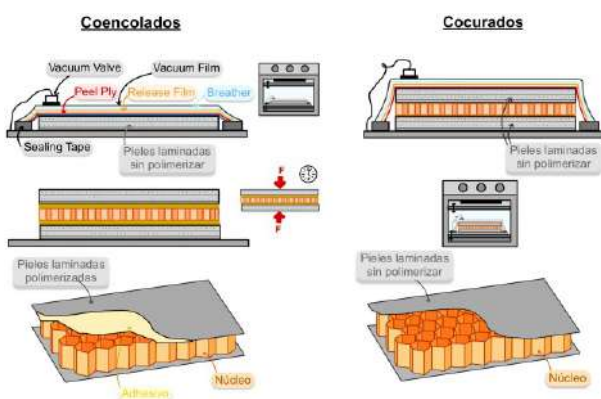


Figura 2. Proceso de fabricación de paneles sándwich.

La fabricación de paneles sándwich coencolados comienza con el atemperamiento de los preimpregnados que, para evitar que se produzca la polimerización de la resina, inicialmente se encuentran en una cámara frigorífica a una temperatura inferior a -18 °C. Los preimpregnados, junto con los materiales auxiliares (Peel Ply, Release Film, Breather y Vacuum Film), son cortados asegurando y cubriendo las dimensiones de la

pieza a fabricar. Posteriormente, se procede a la laminación de las pieles, siguiendo en este trabajo una secuencia $[0,90]_s$ en las configuraciones de piel simple (todas excepto C2) y, $[0,90]_{2s}$ en la configuración de doble piel. El proceso de laminación comienza situando la primera capa del laminado sobre una superficie con teflón que evita su adherencia. Antes de la manipulación de cada lámina es necesario atemperar los preimpregnados para conseguir una mayor fluidez de la resina. Después, se coloca dicha lámina sobre la superficie siguiendo la orientación que le corresponda; una vez colocada se aplica presión con un rodillo para asegurar una buena adhesión y que se eliminen las burbujas de aire atrapadas entre la lámina y la superficie inferior. Este proceso se repite para cada capa del laminado siguiendo sus respectivas orientaciones hasta obtener el espesor de piel deseado. Una vez se han laminado las pieles se colocan los materiales auxiliares, se cierra de forma hermética la bolsa de vacío y se procede a realizar la primera polimerización mediante una prensa de platos calientes de Cortázar Systems S.L. El ciclo de curado de las pieles en las estructuras coencoladas y de los paneles en las estructuras cocuradas consta de una meseta de 130 min a 90 °C con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/min. Para el caso de estructuras coencoladas se utiliza una presión de 1.1 bar y un vacío de 500 mmHg, debido a que no hay riesgo de rotura de las pieles al no estar en contacto con el núcleo. El proceso anterior se realiza por duplicado debido a la necesidad de tener dos pieles para formar el panel sándwich.

Una vez las pieles han polimerizado estas adquieren una alta resistencia y rigidez. A continuación, para obtener el panel sándwich, se lijan las superficies internas de las pieles que estarán en contacto con el núcleo, para así aumentar la adherencia entre ambos materiales. Se limpian con acetona para eliminar los restos de material y se procede a la aplicación del adhesivo mediante una varilla calibrada que permite regular el espesor depositado. Por último, se corta el núcleo, y se cierra el panel sándwich poniendo en contacto el núcleo con las dos pieles mediante las superficies en las que se ha aplicado el adhesivo y, asegurándose de que la secuencia de laminación del panel sándwich completo considerando las dos pieles sigue siendo simétrica y balanceada. Para llevar a cabo la segunda etapa de polimerización, dado que el Araldite es un adhesivo bicomponente con curado a temperatura ambiente, simplemente se aplica presión sobre las dos pieles del panel durante 24 horas para que se produzca el endurecimiento y adhesión.

Para la fabricación de paneles cocurados únicamente se necesita una etapa de polimerización, por lo cual se comienza laminando las dos pieles aplicando presión y temperatura. Se coloca el núcleo en el interior de ambas pieles, los materiales auxiliares recubriendo la pieza sin polimerizar y se procede al cerrado de la bolsa de vacío. Los valores de presión y vacío que mejores resultados han mostrado son 1.1 bar y 250 mmHg, respectivamente, ya que valores superiores daban lugar a defectología en el material. Una vez las muestras han sido fabricadas, se

preparan para el análisis microscópico, utilizando un microscopio óptico *OLYMPUS SZX10* con objetivo de 0.5x, y el análisis mecánico, mediante ensayos de flexión-cortadura y compresión mediante una máquina universal de ensayos *Instron 5969*. Para la realización del ensayo de flexión-cortadura, se establece una velocidad de carga de 2 mm/min y una célula de carga de 50 kN, parámetros comunes en todas las configuraciones. La distancia entre apoyos utilizada para los núcleos hexagonales de 12.7 y 15.1 mm de espesor es 64 mm y para los de 20 y 30.5 mm de espesor es 88 mm. La geometría de las probetas de ensayo sigue las normas para materiales poliméricos ASTM C393 [7] y ASTM C365 [8] para los ensayos de flexión-cortadura y compresión, respectivamente. Para obtener las probetas se lleva a cabo una primera etapa de corte con la cortadora manual *Einhell TE-TC-620*, que permite disminuir el tamaño de los paneles para que puedan ser cortados posteriormente en la cortadora automática (*Struers Secotom-20*), que permite velocidades de corte menores y mejores acabados en las superficies de corte.

3. RESULTADOS.

3.1 Defectología.

Entre los posibles defectos que se han encontrado en los paneles destacan poros, delaminaciones, ondulación de las pieles e incrustación del núcleo en las pieles, todos ellos mostrados en la Figura 3(a-c). La presencia de porosidad se ha comprobado que es más elevada en estructuras cocuradas debido a que por esta vía de procesamiento es más difícil que el aire salga de la estructura durante la polimerización, debido a que posee zonas más cerradas. Por otro lado, la incrustación del núcleo y ondulación de las pieles (Figura 3b) ocurren cuando se utilizan en estructuras cocuradas valores altos de vacío y presión durante la etapa de compactación, lo que da lugar a que el núcleo, con mayor rigidez que las pieles sin polimerizar, penetre en el material y cause una deformación en las pieles en las zonas internas a cada celdilla. Del mismo modo, en el caso de los paneles cocurados, cuando se produce la ondulación de las pieles en la zona central entre los apoyos de cada piel en el núcleo, aunque principalmente la piel superior, se produce una delaminación en cada capa del laminado. Respecto a las estructuras coencoladas (Figura 3c), la tasa de porosidad es muy baja y los poros son de menor tamaño que en los paneles cocurados. Además, se elimina la incrustación del núcleo y la ondulación de las pieles, pero se obtiene una adherencia entre pieles y núcleo de menor calidad.

Del mismo modo, los diferentes métodos de fallo obtenidos se recogen en la Figura 5, observando que en el ensayo de flexión-cortadura, los paneles cocurados fallan por cortante. Al aumentar el espesor de las pieles cambia la condición de apoyo de estas respecto al núcleo y se produce fallo por pandeo y, en paneles cocurados, el fallo más común es debido a cortante y delaminaciones.

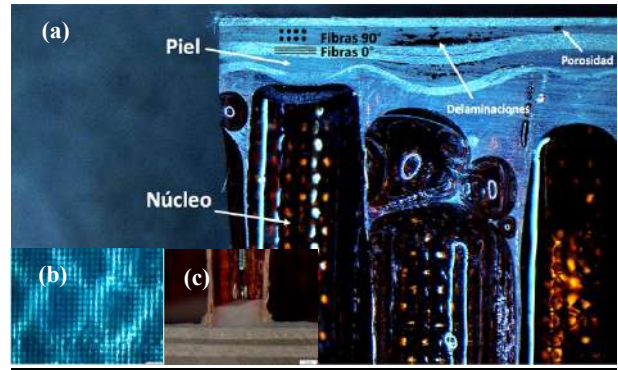


Figura 3. Defectología (a), incrustación del núcleo en las pieles en paneles cocurados (b) y pieles en paneles coencolados (c).

3.2. Análisis mecánico y modo de fallo.

Los resultados obtenidos para las tensiones que soportan las pieles y el núcleo en el ensayo de flexión-cortadura, así como la rigidez a flexión se muestran en la Figura 4.

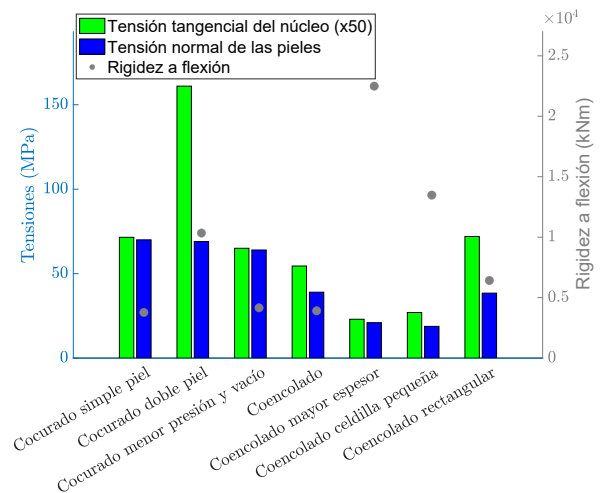


Figura 4. Comportamiento flexión-cortadura y compresión.

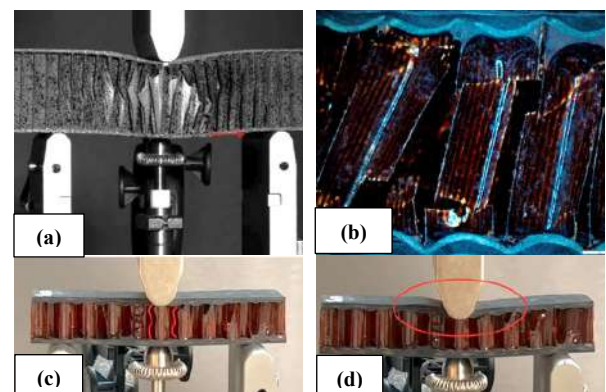


Figura 5. (a) Fallo por cortadura y delaminación en ensayo de flexión-cortadura en paneles coencolados. (b) Fallo por cortadura del núcleo en paneles cocurados. (c-d) Fallo por pandeo del núcleo y las pieles en ensayo de flexión-cortadura en muestras con piel de doble espesor.

Se ha comprobado que al aumentar el espesor de las pieles, incrementa la rigidez a flexión y las tensiones normales soportadas por el núcleo. Sin embargo, el método de fallo genera inestabilidad en el material, lo que debe evitarse, ya que no muestra signos previos en la estructura. Al disminuir la presión y el vacío durante la etapa de compactación, se reduce la incrustación del núcleo, la ondulación de las pieles y la carga máxima soportada, pero aumenta la porosidad. Esto provoca una ligera disminución en la resistencia del material debido a que los poros actúan como concentradores de tensión. El procesamiento de los paneles mediante la ruta de coencolados da lugar a un comportamiento mecánico inferior, resultado de una falta de adhesión entre las pieles y el núcleo, aunque los componentes se mantienen libres de defectos. Por otro lado, al aumentar el espesor del núcleo, la rigidez y la carga máxima también aumentan, aunque las tensiones disminuyen, ya que la carga se distribuye en una mayor área. Además, reducir el tamaño de las celdillas mejora la carga máxima y aporta una mayor rigidez a flexión. Por último, el uso de celdillas con geometría rectangular incrementa las tensiones tangenciales soportadas por el núcleo en la dirección favorable del material y facilita la fabricación de paneles curvos.

El aspecto final de los paneles cocurados y coencolados después del ensayo de flexión-cortadura se muestra en la Figura 6. Aunque los paneles parecen conservar una apariencia que sugiere una resistencia similar a la original tras el fallo, se realizó un nuevo ensayo de flexión-cortadura en un panel que ya había fallado previamente. Los resultados mostraron que la rigidez a flexión se reduce significativamente, alcanzando valores un 86% menores que los iniciales. En la Figura 6 (arriba) se muestra un panel coencolado tras su rotura, donde se aprecia fácilmente la delaminación que ha tenido lugar entre el núcleo y la piel inferior. Por otro lado, en la Figura 6b se aprecia que ha tenido lugar la rotura del núcleo debido a las grietas sucedidas en el material.

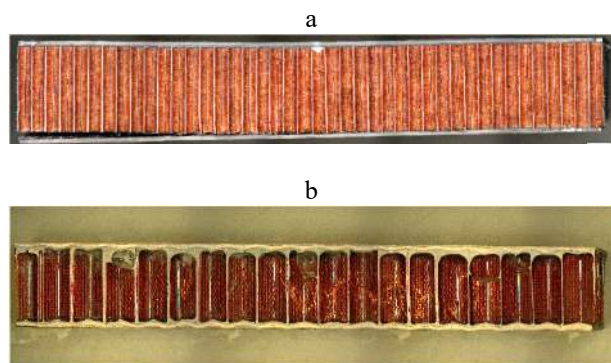


Figura 6. Aspecto de los paneles coencolados (a) y cocurados (b) tras el ensayo de FC.

4. CONCLUSIONES.

El método de fabricación de estructuras coencoladas es el método más adecuado desde el punto de vista de defectología. Sin embargo, la unión entre los materiales es mejorable, por lo que hay que investigar más en ella y

explorar nuevas formas de adhesión más efectivas. Por otro lado, el método de procesamiento de cocurados es el más eficiente desde el punto de vista industrial debido a que utiliza menos materias primas y consume menos tiempo. Sin embargo, es necesario optimizar más los parámetros de curado para evitar la incrustación del núcleo y ondulación de las pieles. Respecto a las propiedades mecánicas de los paneles, es posible obtener mayores valores de resistencia y rigidez aumentando el espesor de los materiales o disminuyendo el tamaño de celdilla del núcleo.

5. AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo es parte de los proyectos PDC 2021-121154-I00, PID2022-137387OB-I00 y SBPLY/23/180225/000114 financiados por MICIU/AEI/10.13039/501100011033, Unión Europea Next Generation EU/PRTR, FEDER Una manera de hacer Europa y Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha, y de las ayudas 2024-TRAN-36740, 2024-TRAN-36750 y 2022-GRIN-34105 de la Universidad de Castilla-La Mancha. Por último, se agradece a la compañía *Aernnova Composites S.A.* la cesión del material de estudio.

6. REFERENCIAS.

- [1] M. He y W. Hu, "A study on composite honeycomb sandwich panel structure", *Materials & Design* 29 (3) (2008) 709-713.
- [2] W. Harizi, J. Anjoul, V. A. Acosta Santamaría, Z. Aboura y V. Briand, "Mechanical behavior of carbon-reinforced thermoplastic sandwich composites with several core types during three-point bending tests", *Composite Structures* 262 (2021) 113590.
- [3] K. Naresh, R. A. Alia, W. J. Cantwell, R. Umer y K. Khan, "The effect of core gap on different facesheet thicknesses of Nomex honeycomb sandwich structures subjected to in-plane compression", *Structures* 63 (2024) 106409.
- [4] J. K. Paik, A. K. Thayamballi y G. S. Kim, "The strength characteristics of aluminum honeycomb sandwich panels", *Thin-Walled Structures* 35 (3) (1999) 205-231.
- [5] Hexcel, "Preimpregnado o prepreg HexPly M79", <https://csr.hexcel.com/Resources/DataSheets/Prepreg>. [Último acceso: 28 09 2024].
- [6] Huntsman, "Araldite", <https://www.huntsman.com/products/araldite2000> [Último acceso: 21 02 2025].
- [7] American Society for Testing & Materials (ASTM), "Standard Test Method for Flexural Properties of Sandwich Constructions" (2020).
- [8] American Society for Testing & Materials (ASTM), "Standard Test Method for Flatwise Compressive Properties of Sandwich Cores". ASTM C365/C365M-22 (2022).

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO BAJO CARGA MECÁNICA A ALTA TEMPERATURA DE PELÍCULAS DE ANODIZADO BASADAS EN ÁCIDO CÍTRICO SOBRE ALEACIONES DE ALUMINIO AL-MG-SI

J. Gómez¹, D. Álvarez², S. Valverde²

¹Escuela de Ingeniería Aeronáutica y del Espacio. Dpto. de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica
jose.gmz.fdez@gmail.com

²Grupo de Investigación ENCOMAT. Departamento de Ingeniería de los Materiales, Mecánica aplicada y Construcción. Universidad de Vigo

Resumen: La búsqueda de una mayor eficiencia en el consumo de combustible y la duración de las baterías para el sector de la automoción, derivada de las actuales políticas sobre sostenibilidad, ha promovido el uso de materiales ligeros compatibles con la producción a gran escala que la industria requiere, como las aleaciones de aluminio. Sin embargo, este creciente enfoque ha puesto en evidencia algunos de los principales defectos de dichas aleaciones, como su baja resistencia a la temperatura, lo que representa un desafío significativo en su implementación en componentes críticos de los vehículos. Esto ha servido como motivación para plantear el presente trabajo, donde se estudió la influencia que tienen los anodizados de elevado espesor obtenidos a partir de ácido cítrico sobre las propiedades de tracción del aluminio-6082 a temperatura ambiente y en entornos de alta temperatura. Para ello, se diseñaron y fabricaron probetas de tracción estandarizadas de aluminio-6082 a partir de un bruto de colada, dividiendo el espacio muestral en probetas en estado de recepción, probetas a las que se les aplicó un T6 y probetas con T6 anodizadas. Las probetas se sometieron a ensayos de tracción normalizados, análisis metalográficos tanto bajo microscopio óptico como con tecnología SEM y finalmente a un análisis fractográfico, pudiendo así comparar la influencia de la temperatura y del anodizado sobre los diferentes tipos de material estudiados.

Palabras Clave: Anodizado; tratamientos térmicos; ensayos tracción; ácido cítrico; AA6082;

1. INTRODUCCIÓN.

La industria automotriz ha adoptado cada vez más las aleaciones de aluminio debido a sus múltiples ventajas, como su ligereza y resistencia a la corrosión, lo que contribuye significativamente a la reducción del peso de los vehículos y mejora la eficiencia en el consumo de combustible [1]. Esta tendencia responde directamente a las normativas y políticas actuales que buscan incrementar la eficiencia energética y reducir las emisiones contaminantes [2].

Sin embargo, uno de los principales desafíos que enfrentan las aleaciones de aluminio es su limitada resistencia a altas temperaturas. Esto se convierte en un problema crítico en aplicaciones automotrices donde las piezas están expuestas a temperaturas elevadas, como en las inmediaciones del bloque motor o en componentes cruciales para la seguridad y el rendimiento del vehículo [3].

El presente estudio se centra en evaluar cómo el anodizado de alto espesor, obtenido por medio de electrolitos ecológicos basados en ácido cítrico, afecta a las propiedades mecánicas de las aleaciones de aluminio-6082 por medio de ensayos a temperatura ambiente y a alta temperatura tanto de probetas sin tratamiento térmico como con probetas a las que se les ha aplicado

el tratamiento T6. De esta forma, es posible hacer una primera caracterización orientada hacia el estudio de la influencia del espesor en las propiedades de tracción del material ensayado.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1. Diseño de probetas y planificación.

El material de partida consiste en un bruto de colada de aluminio-6082 proporcionado por la empresa CIE Galfor, colaboradora del proyecto.

Utilizando como restricciones de diseño las dimensiones del bruto obtenido (cilindro de 65 mm de diámetro y 500 mm de longitud), la tensión máxima que el equipo de ensayos de tracción puede proporcionar (50000 N) y la propia norma (UNE-EN ISO 6892-2), se obtuvieron 12 probetas que constituyen el espacio muestral del proyecto, cuya designación se recoge en la Tabla 1. Los resultados del diseño de las probetas de ensayo se muestran en la Figura 1.

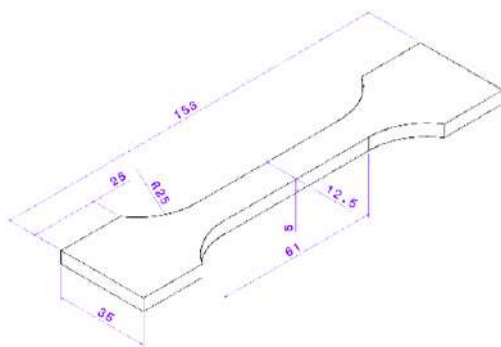


Figura 1.- Resultado del diseño de las probetas

Tabla 1.- Designación de las probetas.

Designación	Material	Tratamiento térmico	Anodizado	Temperatura de ensayo a tracción (°C)
N1	AA 6082	-	No	20
N2	AA 6082	-	No	160
N3	AA 6082	-	No	160
N4	AA 6082	-	No	-
T6-5	AA 6082	T6	No	20
T6-6	AA 6082	T6	No	20
T6-7	AA 6082	T6	No	160
T6-8	AA 6082	T6	No	160
A1	AA 6082	T6	Si	20
A2	AA 6082	T6	Si	160
A3	AA 6082	T6	Si	20
A4	AA 6082	T6	Si	160

2.2. Tratamiento térmico y anodizado.

El tratamiento térmico utilizado en el proyecto fue elegido por CIE Galfor, consistiendo en una solubilización a 560 °C durante 25 minutos, seguida de un hipertemple en agua a 20 °C y de un envejecimiento artificial a 190 °C durante 180 minutos. Los resultados de este proceso se verificaron por medio del ensayo de dureza Vickers, tal como se recoge en la Tabla 2.

Tabla 2. Dureza medida y mínima del material [4].

	Dureza mínima	Dureza medida (promedio)	Desviación típica
AA 6082	35 HV	62,875 HV	1,448
AA 6082-T6	95 HV	120,875 HV	5,718

Para el proceso de anodizado se utilizó un electrolito experimental compuesto de una disolución 2M de ácido cítrico con un 10% de ácido sulfúrico al 98% [5] cuya temperatura se mantuvo a 5 °C ± 1 °C durante todo el proceso y suministrando una densidad de corriente de 1,5 A/dm² por medio de control galvanostático.

De las cuatro probetas anodizadas, las dos primeras (A1 y A2) se procesaron simultáneamente, obteniendo un espesor heterogéneo a lo largo de su superficie. Entre las posibles causas de este suceso se encuentran la falta de potencia de la fuente de alimentación utilizada, una

agitación insuficiente y una mala ubicación de las probetas en la célula de anodizado.

Las dos siguientes probetas (A3 y A4) fueron anodizadas individualmente y con mejoras en el sistema de agitación, solucionando así el posible problema de falta de potencia. De esta forma se alcanzaron espesores de anodizado mayores y con una distribución más homogénea en la superficie bañada.

Tras el sellado en agua de las probetas anodizadas, se utilizó el medidor de espesores DUALSCOPE MP0R para evaluar la calidad de los resultados:

- Probeta A1: 1,5 – 25,9 µm
- Probeta A2: 1,0 – 70,2 µm
- Probeta A3: 10,0 – 60,9 µm
- Probeta A4: 55,0 – 60,3 µm

En las probetas A1 y A2 se observa una división clara entre espesores elevados y espesores bajos a lo largo de la sección de ensayo (Figura 2), sirviendo su estudio para teorizar sobre la influencia del espesor del anodizado sobre la ubicación de la fractura. Por otra parte, las probetas A3 y A4 (Figura 3) mantienen un espesor constante en la sección de ensayo, observando los espesores mínimos en las zonas de agarre para las mordazas.

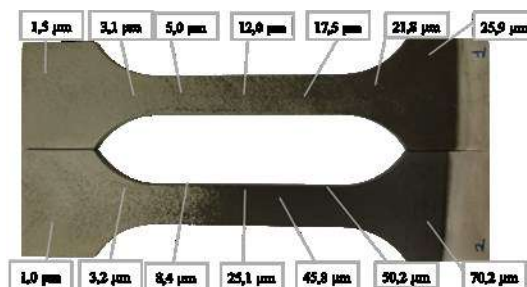


Figura 2. Distribución de espesores en las probetas A1 y A2.



Figura 3. Probetas A3 (arriba) y A4 (abajo) anodizadas.

3. RESULTADOS.

3.1. Análisis metalográfico.

Durante el desarrollo del proyecto, algunos de los sobrantes del mecanizado de las probetas fueron sometidos a los mismos procesos que éstas, pudiendo

realizar de esta forma ensayos destructivos sin reducir el espacio muestral. Por ello, para el análisis metalográfico se emplearon secciones de estos sobrantes preparadas superficialmente para microscopía óptica y electrónica de barrido (Figura 4).

El análisis metalográfico permitió estudiar la microestructura del material utilizado, corroborando la correcta aplicación del tratamiento térmico al observarse una clara reducción en el tamaño de las fases endurecedoras Mg₂Si [6].

A su vez, este proceso permite observar la morfología y el espesor real de los anodizados obtenidos (Figura 5), información con la que se desarrollaron hipótesis sobre las propiedades de las probetas y una posible influencia del anodizado sobre ellas previa a la realización de los ensayos. Así, la Figura 6 muestra la microestructura antes y después del anodizado. Por otra parte, la Figura 7 muestra la morfología columnar y los diámetros característicos encontrados en la capa porosa del anodizado.

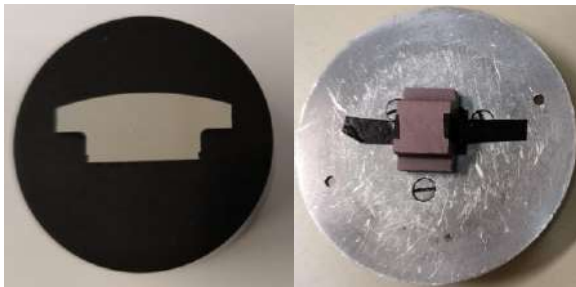


Figura 4. Muestras preparadas para el análisis metalográfico.



Figura 5. Medidas de espesor de la capa de óxidos por microscopía óptica.

3.2.- Ensayos de tracción y análisis fractográfico.

Los ensayos de tracción se realizaron siguiendo las recomendaciones de CIE Galfor, basadas en las normas de ensayos a temperatura ambiente y a alta temperatura (UNE-EN ISO 6892-1 y UNE-EN ISO 6892-2, respectivamente). Tras ellos se realizó un análisis fractográfico para estudiar el origen y tipo de rotura producido.

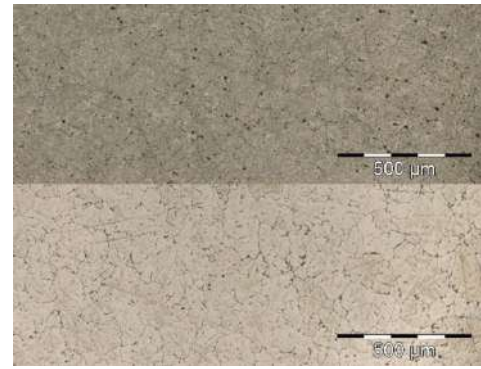


Figura 6. Microestructura antes (arriba) y después (abajo) del tratamiento térmico (100 aumentos).

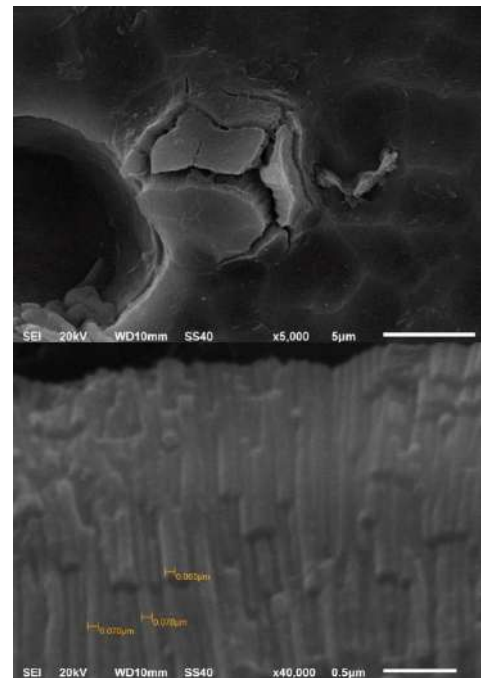


Figura 7. Morfología columnar y diámetros en la capa porosa del anodizado.

Los parámetros empleados fueron:

- Longitud calibrada de 44,04 mm
- Velocidad de ensayo de 2 mm/min
- Exposición previa a rotura a 160 °C durante 60 min (ensayos a alta temperatura)
- Variación máxima de temperatura de ±3 °C entre puntos de las probetas

Los resultados obtenidos en los ensayos de tracción tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura se muestran en la Figura 8.

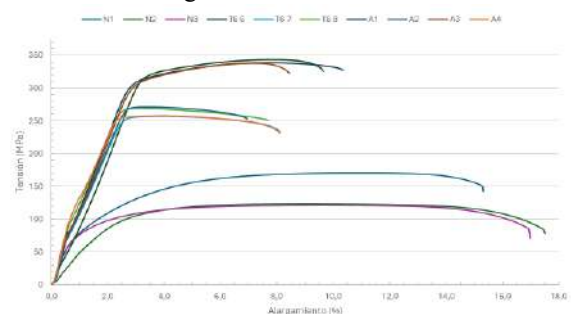


Figura 8. Resultados de los ensayos de tracción.

Las probetas tratadas térmicamente muestran datos de resistencia a tracción a temperatura ambiente un 1,5% mayores que los observados en las anodizadas, mientras que las segundas resisten un 0,5% más a alta temperatura, como se puede apreciar en la Figura 9. Una posible causa de este fenómeno es el aislamiento térmico que produce la capa de óxidos del anodizado, que mitigaría los efectos de la temperatura sobre la probeta durante los ensayos.

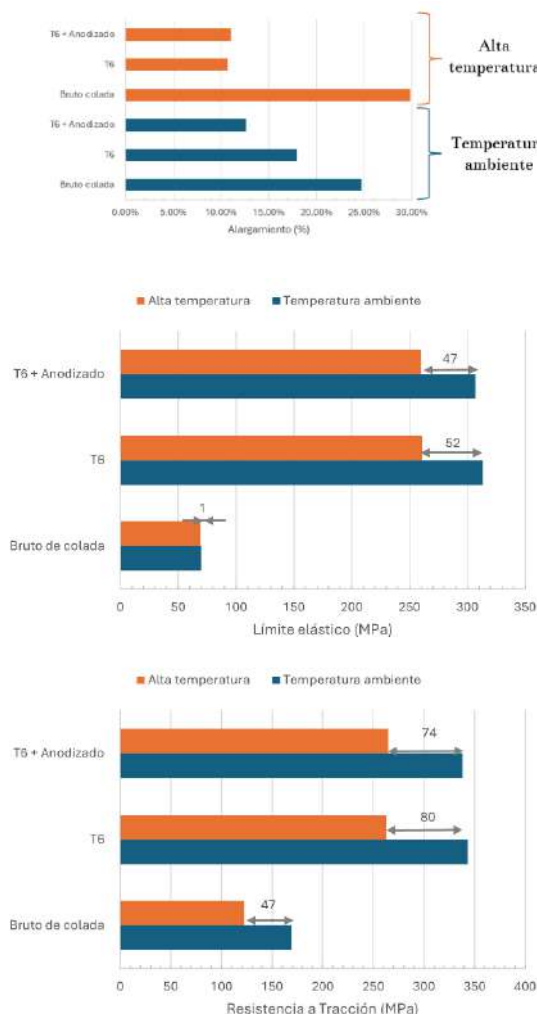


Figura 9. Resultados de tracción procesados.

Se puede concluir que el proceso de sellado del anodizado, realizado en agua a 95-100 °C durante una hora, no provoca un sobrevejecimiento de las probetas al mostrar resistencias a tracción muy similares a las de las tratadas térmicamente.

La influencia del anodizado sobre las propiedades de tracción de la aleación 6082-T6 frente a esfuerzos estáticos es casi despreciable, ya que los resultados obtenidos para el mayor espesor posible apenas distan de los presentados por las probetas con un tratamiento T6 sin anodizar. Esta diferencia tenderá a disminuir cuanto menor sea el espesor de la capa de óxidos.

Se concluye que el electrolito empleado, basado en ácido cítrico, es una alternativa viable y ecológica a los ácidos sulfúrico y crómico para generar anodizados de espesor elevado en componentes pequeños.

Resulta lógico asumir que la disminución de espesor de anodizado reducirá su impacto en las propiedades mecánicas, pudiendo optimizar en futuros estudios la combinación de resistencia a tracción y corrosión.

4. CONCLUSIONES.

Se observa que el tratamiento térmico T6 incrementa la resistencia a tracción de las probetas en más de un 50%, alcanzando valores de 343 MPa, a la vez que reduce sensiblemente su alargamiento porcentual a rotura, obteniendo deformaciones un 28% menores para las probetas tratadas térmicamente.

Las propiedades de tracción de todos los tipos de probetas se ven reducidas con el aumento de la temperatura de su entorno, observándose disminuciones del 28% en las probetas de bruto de colada, del 23% en las probetas con tratamiento térmico T6 y del 22% en las probetas anodizadas.

5. AGRADECIMIENTOS.

Finalmente, se considera imprescindible señalar que este proyecto no habría sido posible sin la inestimable ayuda del grupo de investigación ENCOMAT y sus miembros, así como el equipo de técnicas y técnicos de laboratorio de la Escuela de Ingeniería Industrial de la Universidad de Vigo.

6. REFERENCIAS.

- [1] Morita A. Aluminum alloys for automobile applications. In: ICAA 6th; Aichi, Japan. Proceedings. Tokyo: The Japan Institute of Light Metals; 1998. p. 25-32. <http://www.icaa-conference.net/>
- [2] Li, J., Jiao, J., & Tang, Y. (2019). An evolutionary analysis on the effect of government policies on electric vehicle diffusion in complex network. *Energy Policy*, 129, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2019.01.070>
- [3] Liang, Y., Ni, Z., Liu, J., Fan, F., Zhi, X., Ye, J., Pan, Y., & Guo, Y. (2023). High-temperature mechanical properties of constructional 6082-T6 aluminum alloy extrusion. *Structures*, 48, 1244-1258. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2023.01.043>
- [4] Society of Automotive Engineers, Inc. [SAE] & American Society for Testing and Materials [ASTM]. (1999). *Metals and Alloys in the Unified Numbering System* (8.a ed.) [PDF].
- [5] Cabral-Miramontes, J., Almeraya-Calderón, F., López, F. E., Banda, M. L., Olgún-Coca, J., López-León, L. D., Castañeda-Robles, I., Alcalá, M. Á. E., Zambrano-Robledo, P., & Gaona-Tiburcio, C. (2021). Citric Acid as an Alternative to Sulfuric Acid for the Hard-Anodizing of AA6061. *Metals*, 11(11), 1838. <https://doi.org/10.3390/met11111838>
- [6] European Aluminium Association [EAA]. (1999). *TALAT lecture 5203: Anodizing of Aluminium*

DISEÑO DE NUEVAS ALEACIONES MAESTRAS PARA SISTEMAS DE HIDRÓGENO DE ALTA TEMPERATURA

Inés Durán^{1,2}, Javier Hidalgo^{1,2}, Gemma Herranz^{1,2}

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

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

Resumen: En este trabajo se han diseñado nuevas aleaciones mediante el método de aleación maestra para su implementación mediante moldeo por inyección de polvos (PIM), con el objetivo de mejorar la durabilidad y eficiencia de sistemas SOFC/SOEC, así como reducir su coste, todos ellos aspectos fundamentales para su industrialización definitiva conllevando al aprovechamiento del hidrógeno verde como vector energético. En concreto, se han desarrollado tres aleaciones maestras (MA1, MA2, MA3) que incorporan diferentes composiciones de Co y de otros elementos como Ni, Cu, Mn o Si. Entre las que destaca MA3 por su alta resistencia a la oxidación y corrosión, además de su bajo Coeficiente de Expansión Térmica (CET) que le hace compatible con los componentes contiguos del interconector. Esta aleación maestra superó en términos de propiedades mecánicas y funcionales al Crofer 22 APU, aleación actualmente empleada para este componente. El uso de técnicas pulvimetalúrgicas avanzadas para su fabricación permitirá en un futuro reducir costes y mejorar el diseño de estos componentes, clave para la transición hacia energías limpias.

Palabras clave: Crofer 22 APU, interconector, hidrógeno verde, PIM, aleaciones maestras, acero inoxidable.

1. INTRODUCCIÓN.

La evolución de la industria a lo largo del tiempo ha acelerado el empleo de recursos no renovables, como el petróleo, causando un fuerte impacto ambiental, con el aumento de gases de efecto invernadero y, por ende, el cambio climático a nivel global. Para hacer frente a este desafío, es crucial promover una transición hacia energías renovables por medio de innovaciones tecnológicas. El hidrógeno verde se presenta actualmente como un vector energético muy prometedor, ya que no produce emisiones contaminantes a la atmósfera durante su obtención y aprovecha el excedente de energía renovable. Este tipo de hidrógeno es generado por Electrolizadores de Óxido Sólido (SOEC), que operan a una temperatura elevada. La transición hacia estos sistemas sostenibles podría transformar el paradigma energético actual, reduciendo la dependencia de combustibles fósiles y logrando mitigar la crisis climática global en mayor medida.

Para maximizar el potencial del hidrógeno verde mediante la tecnología SOEC/SOFC es fundamental alcanzar una eficiencia óptima, que se consigue con la denominada “configuración de *stack*”, que consiste en el apilamiento consecutivo de varias celdas donde el interconector tiene un papel fundamental. Además, este componente presenta actualmente canalizaciones como las de la Figura 1, que garantizan un correcto transporte de los gases con los que operan estos sistemas de hidrógeno, ayudando a incrementar en mayor medida dicha eficiencia [1]. La implementación de estos diseños con geometrías complejas está limitada al alto coste

asociado a su fabricación mediante los actuales procedimientos basados en laminado y forja, con su posterior mecanizado. La utilización de técnicas pulvimetalúrgicas de fabricación avanzadas como el moldeo por inyección de polvos (PIM) facilitaría la obtención de estas geometrías complejas a un coste significativamente competitivo, permitiendo un gran avance en su desarrollo y su inclusión en el mercado.

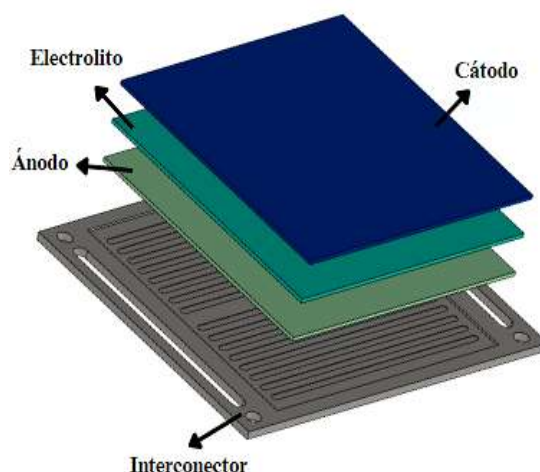


Figura 1. Componentes de una celda de una pila de combustible.

Debido a las condiciones operativas de los sistemas SOEC/SOFC, el interconector debe cumplir con requerimientos específicos y muy exigentes para garantizar su eficiencia y durabilidad. Entre ellos, los más críticos son la compatibilidad del Coeficiente de

Expansión Térmica (CET) con el resto de los componentes contiguos del interconector y una alta resistencia a la corrosión y oxidación a temperaturas elevadas [2]. En este contexto, el acero inoxidable es muy prometedor, en particular las aleaciones Fe-Cr, siendo el cromo (Cr) el elemento que juega un papel crucial en cuanto a la resistencia a la corrosión y oxidación debido a la formación de una capa pasiva de cromia (Cr_2O_3) tras entrar en contacto con atmósferas oxidantes [3]. Además, este elemento promueve la formación de una fase ferrítica cuyo valor habitual de CET se ajusta en mayor medida al valor objetivo del interconector, garantizando así una compatibilidad térmica óptima. En concreto, la aleación Crofer 22 APU es la más empleada en la actualidad en interconectores para sistemas de hidrógeno SOEC/SOFC de alta temperatura por sus adecuadas prestaciones. Esta aleación, basada en Fe-Cr, incorpora elementos de aleación adicionales susceptibles a la formación de capas pasivas protectoras en ambientes altamente oxidantes.

Sin embargo, esta y otras aleaciones Fe-Cr presentan el problema de difusión de Cr hacia componentes contiguos del interconector tras la exposición continuada a ambientes altamente oxidantes. Elementos de aleación como níquel (Ni), cobalto (Co) o manganeso (Mn) se han identificado como elementos prometedores para estabilizar dicha difusión de cromo [4]. Recientemente se está avanzando en el desarrollo de recubrimientos con los elementos de aleación mencionados anteriormente, sin embargo, estos todavía enfrentan desafíos en términos de funcionalidad y viabilidad económica. Además, pese a la posibilidad de aplicar recubrimientos, actualmente no hay disponibilidad comercial de polvo prealeado de Crofer 22 APU u otras alternativas para su procesamiento por PIM. Esto representa un freno a los desarrollos y avances tan prometedores que ofrece esta tecnología.

Dada la falta de disponibilidad comercial de este polvo prealeado y los beneficios reportados de ciertos elementos de aleación que promueven la creación de capas protectoras en ambientes oxidantes, en este trabajo se propone el desarrollo de aleaciones maestras utilizando la técnica de mezclado de polvos, seguido de su posterior procesamiento a través de la pulvimetalurgia avanzada. En este trabajo se desarrolla un proceso de PIM modificado para valorar las características de las aleaciones propuestas de manera más ágil.

Este tipo de aleaciones serían una alternativa potencial a los recubrimientos actuales y a la escasez de polvos comerciales adecuados para PIM, garantizando la aplicabilidad de esta tecnología al desarrollo de interconectores y constituyendo, además, una primera aproximación económica para futuros desarrollos de polvos prealeados.

Este trabajo se centra en explorar el efecto de los elementos de aleación en estos aspectos cruciales mencionados previamente.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Se diseñaron tres aleaciones maestras, MA1 (22,5Cr-19,5Co-3,4Cu-3,5Ni), MA2 (22Cr-6,5Co-4,7Cu-4,7Ni) y MA3 (29,9Cr-3,2Co-0,9Cu-1Ni), añadiendo elementos de aleación susceptibles a la formación de capas pasivas finas y estables en entornos oxidantes. Tras su diseño, se procedió al mezclado de diferentes polvos metálicos en las proporciones específicas previamente establecidas, con el propósito de alcanzar la composición química óptima ajustada a las propiedades requeridas para su aplicación final. Los polvos metálicos utilizados para el diseño incluyeron una aleación maestra de 17-4 PH (17-4PH MA), las aleaciones CoCrMo (F75), hierro carbonilo (Fe-carbonilo), 17-4 PH prealeado y Crofer 30. Todos son polvos comerciales adecuados para PIM. Como referencia para el análisis comparativo, se emplearon los polvos de Crofer 22 APU (suministrado por VDM Metals y en desarrollo junto con el grupo DYPAM para su implementación mediante PIM) y Crofer 30, con contenidos en peso de Cr del 22% y 30%, respectivamente.

Todos los polvos metálicos mencionados fueron caracterizados en términos de densidad, morfología y tamaño de partícula, y se evaluó su idoneidad tanto para llevar a cabo el proceso de mezclado con un sistema ligante, como para el posterior procesamiento mediante PIM. En particular, el polvo de Crofer 22 APU presentó un tamaño de partícula con D90 de 61 μm y una distribución de tamaño de partícula muy estrecha (Sw próximo a 7), lo que generó dificultades en su posterior procesamiento. Como resultado, las piezas sinterizadas de dicha aleación mostraron una porosidad interna considerable. Por el contrario, el resto de los polvos empleados presentaron un tamaño de partícula menor de 20 μm , y una distribución de tamaño de partícula más amplia, favoreciendo un procesamiento por PIM más adecuado.

Una vez seleccionados los polvos metálicos de partida, se llevó a cabo el proceso de mezclado, en el que se combinaron los polvos metálicos con el sistema ligante para formar el *feedstock* tanto de las aleaciones maestras MA1, MA2 y MA3, como de las aleaciones de referencia, Crofer 22 APU y Crofer 30. Posteriormente, se procedió a la obtención de las piezas en verde mediante prensado en caliente, empleando moldes de aluminio de diferentes geometrías. Seguidamente, estas piezas fueron sometidas al proceso de eliminación del sistema ligante en dos etapas, primero mediante disolvente y después térmicamente. Finalmente, las piezas resultantes del proceso de eliminación fueron sinterizadas para la obtención de piezas altamente densificadas, en las que se llevó a cabo la caracterización microestructural y posterior evaluación de sus propiedades más significativas para su futura aplicación en interconectores.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Para realizar la caracterización de la microestructura se emplearon diferentes técnicas, como la difracción de rayos X o la microscopía óptica. La Figura 2 muestra el

difractograma correspondiente a la aleación maestra MA1 diseñada. En ella se observó una microestructura completamente austenítica con un ligero contenido de fase intermetálica sigma. Por otro lado, el difractograma de MA2 (Figura 3) presentó una microestructura predominantemente austenítica con un contenido considerablemente elevado de fases intermetálicas sigma y chi. Por el contrario, el difractograma de MA3 (Figura 4) exhibió una composición completamente ferrítica. En lo que respecta a las aleaciones de referencia, Crofer 22APU y Crofer 30, ambas exhiben una naturaleza completamente ferrítica.

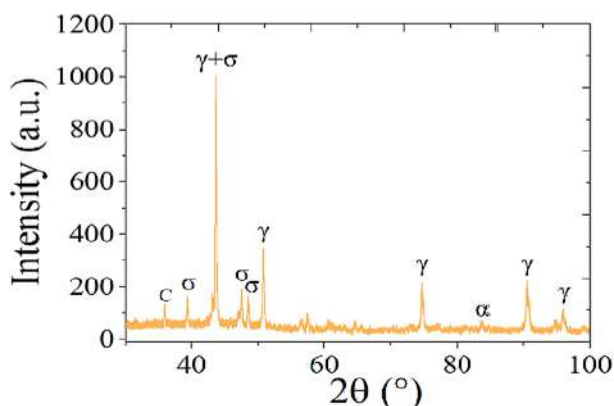


Figura 2. Difractograma de la aleación maestra MA1.

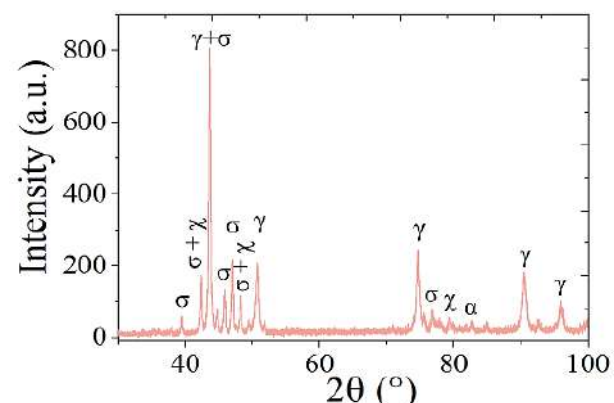


Figura 3. Difractograma de la aleación maestra MA2.

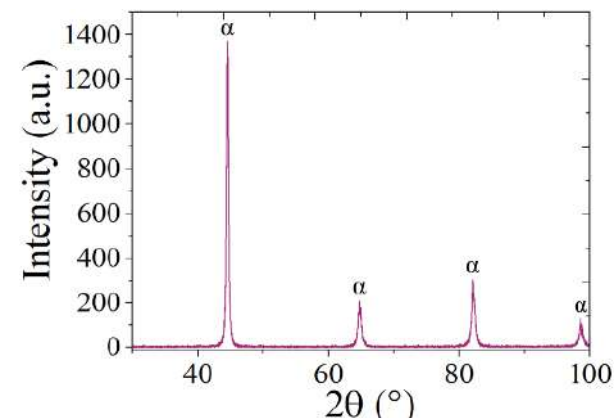


Figura 4. Difractograma de la aleación maestra MA3.

La evaluación de la microestructura resultante a través de microscopía óptica corroboró los resultados obtenidos previamente mediante la técnica de difracción de rayos X., como se evidencia en las microfografías de las 3 aleaciones que se muestran en las Figuras 5, 6 y 7.

La microestructura de las aleaciones está estrechamente relacionada con su valor de CET. Generalmente, el valor de CET de aleaciones ferríticas se ajusta al objetivo previsto para interconectores, mientras que el CET de aleaciones austeníticas no suele ajustarse. No obstante, pueden presentarse excepciones, como en el caso de la aleación INVAR (austenítica), que exhibe un CET a temperaturas elevadas que difiere del comportamiento usual.

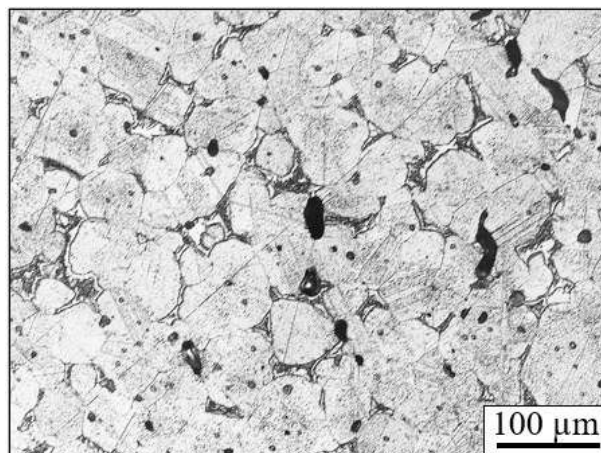


Figura 5. Microscopía óptica de MA1.

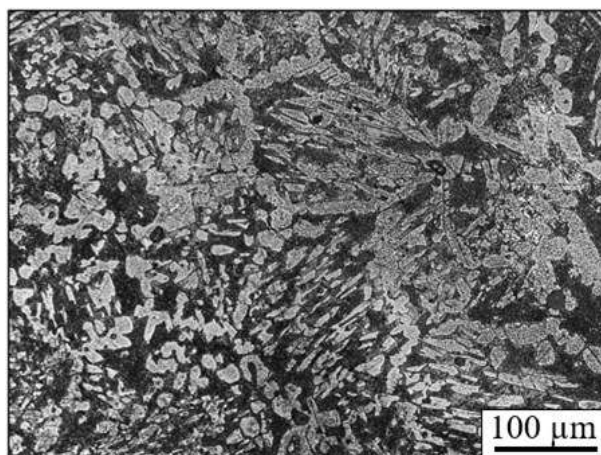


Figura 6. Microscopía óptica de MA2.

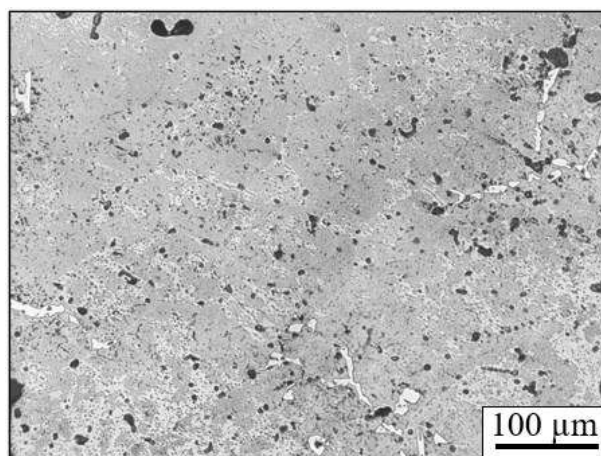


Figura 7. Microscopía óptica de MA3.

En consecuencia, se determinaron experimentalmente los valores de CET para todas las aleaciones. En cuanto a los

valores de CET obtenidos de manera experimental, tanto MA1 como MA2 (con CET de $\sim 15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), exhibieron desviaciones significativas respecto al valor objetivo del interconector ($\sim 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), sin ajustarse a las excepciones previamente discutidas. No obstante, en el caso de MA3 se mostró una mayor correspondencia con el valor establecido para el interconector ($11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), al igual que en el caso de las aleaciones tomadas como referencia.

En términos de propiedades mecánicas, la aleación MA2 mostró el valor más destacado ($\sim 420 \text{ HV}$) debido a la presencia significativa de fases intermetálicas sigma y chi, seguida por MA3 y MA1, que alcanzaron valores de 270 y 220 HV, respectivamente. Cabe destacar que todas las aleaciones maestras superaron a las aleaciones Crofer 22 APU y Crofer 30, que tomaron valores de 120 y 160 HV, respectivamente.

En términos de resistividad eléctrica, las aleaciones maestras adquirieron valores inferiores a los de las aleaciones de referencia ($1,25 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, destacándose particularmente la aleación maestra MA1, que presentó el valor más bajo ($9 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$).

También se evaluó el contenido en peso de Cr en la superficie de las piezas sinterizadas de las aleaciones con elevado contenido en Cr, es decir, MA3 y Crofer 30, con el objetivo de analizar la problemática de difusión vinculada a la alta concentración de dicho elemento. Interesantemente, se logró una reducción en el contenido superficial de Cr debido a las condiciones de elevada temperatura y baja presión que se alcanzan en la etapa de sinterización, lo cual puede favorecer en cuanto a mitigar la contaminación por Cr.

Por último, se realizaron diversos ensayos de corrosión en un medio altamente ácido, tanto previa como posteriormente a un ensayo de oxidación. En este último, las piezas sinterizadas fueron sometidas a la temperatura de operación de los sistemas de hidrógeno SOEC/SOFC, manteniéndose expuestas de manera continua a un flujo constante de aire. Como resultado, la aleación MA3 demostró una resistencia a corrosión y a oxidación notablemente superior en comparación con las demás aleaciones maestras diseñadas e incluso con las tomadas como referencia. En particular, la tasa de oxidación de MA3 resultó ser hasta diez veces menor que la de MA2 y Crofer 22 APU, y hasta tres veces inferior a la de Crofer 30, lo que confirma que los elementos de aleación como Ni, Co, Si y Mn, entre otros, contenidos en MA3, han tenido un efecto sinérgico muy positivo en la formación de capas pasivas protectoras y estables, lo que favorecerá la mitigación de la difusión de Cr. Esto se espera que contribuya a una mayor durabilidad y eficiencia de MA3 en condiciones operativas de los sistemas de hidrógeno de elevada temperatura, SOEC/SOFC.

4. CONCLUSIONES.

Este proyecto ha demostrado que es posible desarrollar aleaciones maestras con características de tamaño y distribución mejoradas mediante el método de aleaciones

maestras, brindando una alternativa eficaz a la falta de polvos prealeados, como es el caso del Crofer 22 APU. Asimismo, se ha resaltado la importancia de controlar el contenido de elementos de aleación como el níquel (Ni) y el cobalto (Co), ya que tienen una influencia determinante tanto en el Coeficiente de Expansión Térmica (CET) como en la microestructura final obtenida.

De acuerdo con los resultados de las propiedades evaluadas, las aleaciones maestras MA1 y MA2, no han satisfecho uno de los requerimientos más críticos que exige esta aplicación específica, su valor de CET, no siendo adecuadas para este tipo de aplicación. No obstante, ambas aleaciones maestras pueden aplicarse en otras aplicaciones de elevada temperatura como en turbinas de gas para componentes aeroespaciales o intercambiadores de calor en plantas de energía, entre otros usos industriales.

Se concluye que la aleación maestra MA3 es la más adecuada para una futura aplicación en interconectores de sistemas SOEC/SOFC, gracias a su equilibrada combinación de propiedades mecánicas y funcionales. Su desarrollo no solo ha maximizado la eficiencia de estos sistemas, sino que también ha permitido avanzar hacia una descarbonización global, un desafío que actualmente exige una atención humana prioritaria para reducir el impacto ambiental y transitar hacia un futuro más sostenible.

5. REFERENCIAS.

- [1] Anderson, H. U., Tietz, F., "Interconnects", en Singhal, S. C., Kendall, K. (Eds.), *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Science, 2003, págs. 173-190.
- [2] Alvarado-Flores, J. J., "Avances en el desarrollo de interconectores metálicos de celdas SOFC", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 52(4), 2013, págs. 194-206.
- [3] Park, M., Shin, J., Lee, S., Kim, H., A, H., Ji, H., Son, J., Lee, J., Kim, B., Lee, H., Yoon, K. J., "Thermal degradation mechanism of ferritic alloy (Crofer 22 APU)", *Corrosion Science*, 134, 2018, págs. 17-22.
- [4] Jalilvand, G., Faghihi-Sani, M., "Fe doped Ni-Co spinel protective coating on ferritic stainless steel for SOFC interconnect application", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(27), 2013, págs. 12007-12014.

OPTIMIZATION OF THE RANEY NI COATING PRODUCTION PROCESS FOR CATALYSIS PURPOSES IN HYDROGEN GENERATION

L.E. Sanz¹, B. Garrido², V. Albaladejo², I. Garcia Cano², J. Sánchez²

¹lusaro96@gmail.com

²Centro de Proyección Térmica (CPT), igcano@cptub.eu

This investigation aims to develop and optimize a methodology for producing Raney nickel coatings for catalysis in Alkaline Water Electrolysis (AWE) using mechanical alloying and Cold Gas Spraying (CGS). Bimetallic Ni-Al powders were synthesized through planetary and attrition ball milling with varying Ni-Al ratios. The optimized powder was then deposited onto aluminum and steel substrates using CGS with different spraying parameters and nitrogen as the accelerating gas. Coatings formed on steel substrates underwent thermal treatment to study the effect of temperature and time on intermetallic phase formation. The planetary ball milling method was unsuccessful, resulting in poorly mixed particles, while the attrition ball milling produced a well-mixed powder. After optimization, the powder was successfully deposited on both substrates, maintaining its microstructure. Thermal treatment led to the formation of intermetallic phases, with a transition from Al-rich to Ni-rich phases observed as temperature increased.

Keywords: mechanical alloying, Raney nickel, cold spraying, coating, intermetallic, Ni-Al.

1. INTRODUCTION.

Hydrogen (H₂) is seen as a future fuel [1] as it offers a clean, emission-free alternative to fossil fuels, reducing carbon footprint and environmental impact. Currently, hydrogen production mainly relies on nonrenewable sources like natural gas, which emits significant greenhouse gases through the steam reforming process it undergoes. A more environmentally friendly method is water electrolysis, which splits water into oxygen (O₂) and hydrogen using electricity, with no greenhouse gas emissions [2].

There are four main types of water electrolysis technologies: Alkaline Water Electrolysis (AWE), Anion Exchange Membrane Electrolysis (AEM), Proton Exchange Membrane Electrolysis (PEM), and Solid Oxide Electrolysis (SOEC). This work focuses on AWE, which operates competitively at 70-90°C with electrodes made of porous nickel-coated stainless steel in an alkaline electrolyte of potassium or sodium hydroxide. The electrodes are separated by a diaphragm, typically asbestos or Zirfon, which prevents the mixing of oxygen and hydrogen while allowing hydroxide ion diffusion [2].

The main challenge for hydrogen production technologies is to increase production rates and lower costs to compete with nonrenewable sources. This can be addressed by enhancing the electrocatalytic activity of electrodes through better material selection, increasing surface area, and introducing more surface defects in nanostructured materials. Raney nickel, widely used in Alkaline Water Electrolysis (AWE), is produced by leaching aluminum from a Ni-Al alloy, preferably from aluminum-rich intermetallics like NiAl₃, Ni₂Al₃, and NiAl. These phases possess the fastest leaching rates, leading to a more porous and active nickel structure. The high surface area increases electrocatalytic activity,

reduces overpotential for hydrogen evolution, and boosts the overall efficiency of water electrolysis [1,3].

These intermetallic Ni-Al phases are typically formed by heat treating coated substrates through a diffusion-based process, where aluminum and nickel atoms move until a specific atomic ratio is reached [3]. According to Fick's laws, this movement is driven by differences in composition within the coating, and higher temperatures increase atomic mobility by providing more energy. Maximizing the contact area between materials, such as with a lamellar structure, enhances diffusion. Mechanical alloying techniques can be used to produce powders with these characteristics for optimal diffusion.

Mechanical milling techniques are solid-state powder processes where phenomena like cold welding and fracturing take place due to high impact energies between milling media and powder. These methods are commonly used to blend powders, reduce particle size, and induce reactions between materials. Mechanical milling can also produce nanocrystalline materials with grain sizes between 1-100 nm, characterized by a high fraction of atoms at grain boundaries. A higher volume fraction of surface defects, which arises from a higher fraction of atoms located on the electrolyte-electrode surface relative to the volume of each grain, can increase the electrocatalytic activity of the coating thanks to the more favorable electronic structure of the out-of-equilibrium atoms [5]. An ultrafine structure with this characteristic, which is highly desired for the Ni-Al catalytic surface for AWE, can be deposited by Cold Gas Spray (GGS).

Cold Gas Spraying (CGS) is a technique that accelerates powder particles using inert gases like nitrogen, argon, or helium at supersonic speeds, with temperatures between 300-1000°C, below the material's melting point. The particles impact the substrate at high velocities, causing plastic deformation and adhering through heteroepitaxy

and adiabatic shearing. This process results in low porosity, low oxide content coatings that preserve the powder's composition and microstructure [6].

2. MATERIALS AND METHODS.

Commercially available Höganäs Amperit 175.001 nickel powder and Arasan Standard Super fine aluminum powder, both water atomized, were used as starting powders for this work.

A Retsch GmbH Type PM 400 fast planetary ball mill was employed, using several different parameter combinations, displayed in Figure 1, to mix both powders with the intention of obtaining a lamellar structure. A Union Process Model 01HD CE attritor ball mill was also employed, operating at low temperatures utilizing liquid nitrogen as coolant, with the same purpose. The parameters used in the attrition ball milling process are summarized in Table 1.

P. RPM - Mix composition - Pause time - Quantity and type of milling media - Employed Al powder fraction	
200 250	50wt 1m (1:1 molar) 70vNi
NO 15 (min) 30 (min)	200g 600g 900g
	SS (stainless steel, 6.34mm) Al2O3 (3mm)
	Φ < 25 45 60

Figure 1. Parameters used in the planetary ball milling process

Table 1. Parameters used in the attrition ball milling process.

Powder	A1	A2
RPM	180	180
Time (h)	8, 16 (total)	8, 16 (total)
Media	3000g SS 6.34mm balls	3000g SS 6.34mm balls
Temp. (°C)	-120°C	-120°C (8h) -190°C (8h)

A set of CGS depositions was conducted onto aluminum and steel sheets using powder A1 (16h) as feedstock. The equipment used for this process was an Impact Innovations GmbH Kinetiks 4000 high-pressure cold gas spray equipment, fitted with a water-cooled WC convergent-divergent nozzle, available at CPT laboratories. All samples were grit-blasted with G24 corundum (800µm grit size) at 0.5MPa. The highest spraying temperature is limited by the melting point of aluminum (65°C). Nitrogen was used as carrying gas. The combinations of controllable parameters are displayed in Table 2.

Heat treatments at temperatures comprised in between 450-600°C, maintained during 4-18h, were conducted on the as-sprayed coatings using a Carbolite GHA 12/450 controlled atmosphere tubular furnace. An argon flow through the furnace was employed to evacuate all oxygen thus allowing the process to be performed in inert conditions. Samples were placed inside the furnace at room temperature and allowed to cool, also inside the furnace, until room temperature was again reached. All parameters are summarized in Table 3.

Table 2. Parameters used in the CGS depositions.

Sample	C1	C2	C3	C4	C5
Substrate	Al 1mm	Al 1mm	Steel 1mm	Steel 1mm	Steel 5mm
Pressure (bar)	20	30	20	30	30
Temp. (°C)	300	650	300	650	650
Standoff (mm)	20	20	20	20	20
Traverse speed (mm/s)	100	100	100	10	40
Jump distance (mm)	0.75	0.75	0.75	0.75	1
Layers	1	1	1	1	1

Table 3. Parameters used in the heat treatment process.

Sample	H1	H2	H3	H4
Temp. (°C)	450	550	550	600
Time (h)	4	4	18	4
Temperature increase rate (°C/min)	10	10	10	10

Microstructural and elemental investigations were carried out using both a PhenomWorld BV Phenom ProX SEM, available at CPT laboratories, and a FEI Quanta 200 SEM, available at CCiTUB, both equipped with a backscattered electron (BSE) detector and an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) system. Phase analysis was performed by X-ray diffraction (XRD) using a PANalytical X'Pert PRO MPD X-ray diffractometer. Patterns were processed with the PANalytical X'Pert HighScore Plus 80 software. Particle size distributions were obtained by laser diffraction using a Beckman Coulter Multiwavelength LS 13 320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer.

3. RESULTS AND DISCUSSION.

3.1. Assessment of Ni-Al powder production by planetary and attrition ball milling.

Electron microscopy observations of the as-milled powders produced by planetary ball milling revealed two distinct outcomes: either the powder retained the original rounded morphology of the commercially available starting materials, or it experienced excessive flattening, as shown in Figure 2. These outcomes were influenced by the aggressiveness of the milling process, which can be adjusted by modifying the parameters listed in Table 1. Despite multiple efforts to produce a powder with a lamellar structure and increased contact area between the materials, the desired outcome was not achieved using planetary ball milling.

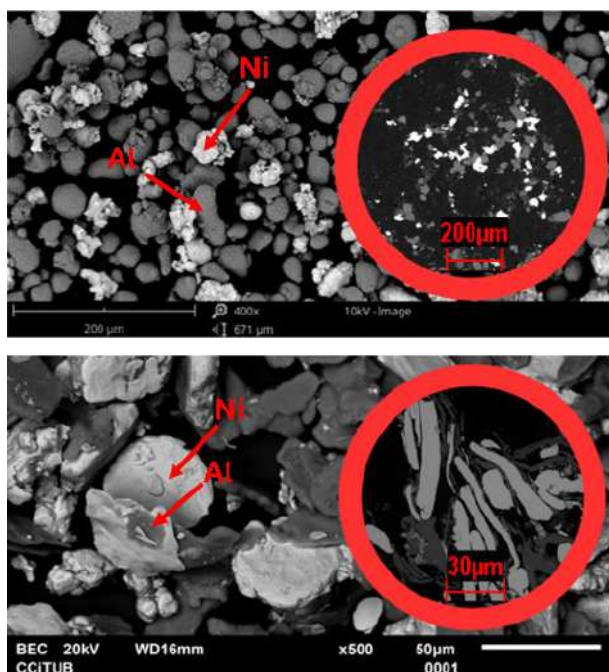


Figure 1. Powder produced through low-energy milling with 200g of 3mm alumina grinding balls (top) and 900g of 6.34mm stainless steel grinding balls (bottom).

Conversely, powder particles with the desired structure and size (A1) were successfully produced through attrition ball milling. Although A2 powder particles exhibited a similar structure, they were too small for the CGS process due to flowability issues. Figure 3 illustrates alternating layers of nickel and aluminum, with areas labeled 1 and 3 composed almost entirely of aluminum, and area 2 consisting primarily of nickel. The enhanced fracture phenomena, caused by embrittlement at low temperatures, facilitated a more intimate mixing of the two materials, resulting in the desired Ni-Al layered structure.

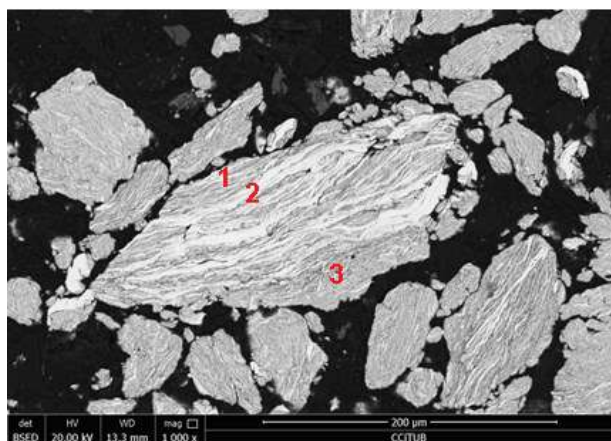


Figure 2. Powder produced (A1) via cryogenic attrition ball milling.

3.2. Ni-Al coatings deposition by CGS: microstructure characterization.

Coatings deposited on aluminum and steel substrates demonstrated notable differences in adhesion and continuity, as it can be noted in Figure 4. Aluminum substrates, being softer, exhibited better coating adherence, with significant plastic deformation upon particle impact, resulting in continuous coatings that

conformed to surface irregularities. In contrast, coatings on steel substrates were discontinuous and poorly adhered, with significant longitudinal gaps between the coating and the substrate. The steel, being much harder, did not undergo the same level of plastic deformation at those process temperatures, leading to reduced material deposition and less uniform coatings. As expected from a low-temperature process like CGS, the microstructure of the powder was preserved in the coatings, and only little phase transformation occurred [6] (Table 4).

To address these challenges and achieve optimal coatings on steel—commonly used in alkaline water electrolyzers—process parameters were adjusted, ultimately resulting in an optimal coating for the C5 sample.

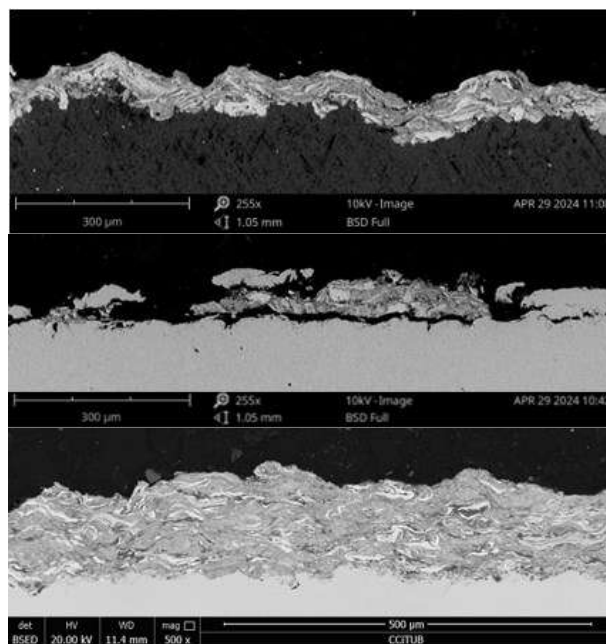


Figure 3. Different deposited coatings: C1 (top), C3 (middle) and C5 (bottom).

The contrast between the aluminum and steel coatings underscores the critical role that substrate material plays in the CGS process, highlighting the need for fine-tuned parameters tailored to the specific substrate-powder combination.

3.3. Effect of thermal treatment on coating microstructure and phase composition.

The XRD analysis of the thermally treated samples revealed significant phase transformations compared to the as-sprayed coating. After treatment at 450°C for 4 hours (H1), new peaks corresponding to NiAl₃, Ni₂Al₃, and Ni₃Al appeared, indicating the formation of intermetallic compounds. Semiquantitative phase analysis using the RIR method confirmed a reduction in Ni and Al content, as these elements formed intermetallic phases. Comparison of samples treated at 450°C and 600°C for 4 hours (H1 and H4, respectively) showed that the peaks for Al and NiAl₃ disappeared at the higher temperature, while Ni peaks remained. New peaks corresponding to NiAl appeared, and the Ni₃Al phase increased significantly.

A comparison of XRD patterns for samples treated at 550°C for 4 and 18 hours (H2 and H3) showed the presence of Ni, NiAl, Ni₂Al₃, and Ni₃Al in both coatings. However, additional peaks corresponding to iron and iron oxides were found in the H3 sample due to thinning of the coating during metallographic preparation.

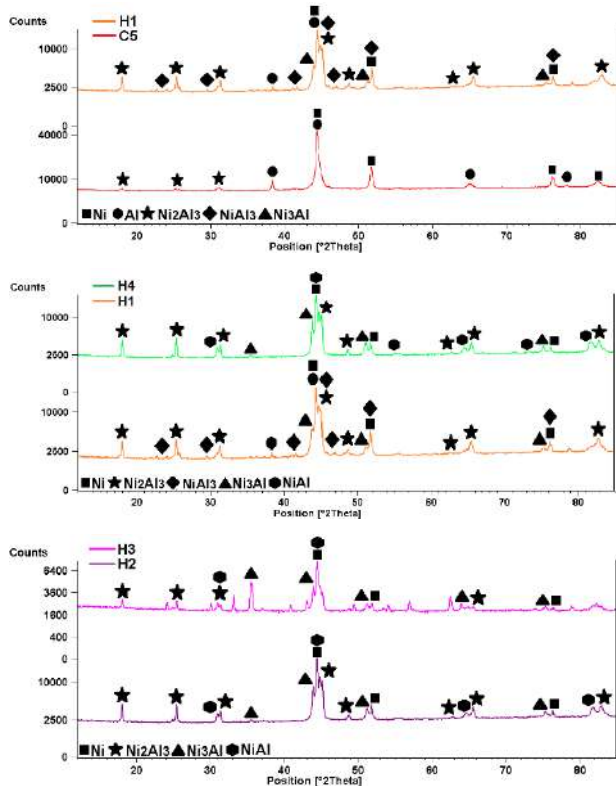


Figure 4. XRD patterns comparative.

Table 4. RIR semiquantitative phase analysis.

Phase	Samples				
	C5	H1	H2	H3	H4
Al (wt.%)	29	11	-	-	-
Ni (wt.%)	50	20	20	-	19
NiAl (wt.%)	-	-	25	-	27
NiAl ₃ (wt.%)	-	25	-	-	-
Ni ₂ Al ₃ (wt.%)	20	36	37	-	35
Ni ₃ Al (wt.%)	-	8	18	-	19

Backscattered electron images also revealed the development of porosity in thermally treated samples, observable in Figure 6, which increased with temperature and time. This was attributed to the Kirkendall effect, where the faster diffusion of aluminum into nickel leads to vacancy formation and subsequent porosity on the aluminum side of the diffusion couple [7].

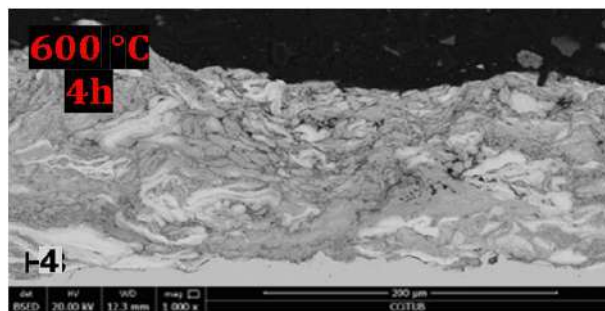


Figure 5. BSE image of the H4 heat treated sample.

4. CONCLUSIONS AND FUTURE WORK.

This study successfully developed an optimized method to produce bimetallic Ni-Al powder through mechanical alloying, which was then used to create coatings via Cold Gas Spraying (CGS). Thermal treatment resulted in the formation of intermetallic compounds in the coatings. Planetary ball milling was found ineffective for producing the desired Ni-Al powder due to inadequate particle fracture, while attrition ball milling under cryogenic conditions produced the ideal lamellar structure. The powders were effectively deposited on aluminum and steel substrates using optimized CGS parameters, resulting in dense coatings that preserved the material distribution of the original feedstock powder. Thermal treatment further induced the formation of Ni-Al intermetallic phases, with higher temperatures favoring Ni-rich phases.

Further studies on the catalytic activity of these coatings as Raney nickel surfaces in AEM electrolyzers could be assessed by studying the effects of chemical etching activation on microstructure and porosity, testing adhesion strength before and after etching, and evaluating electrocatalytic performance for hydrogen production.

5. REFERENCES

- [1] Dong H, Lei T, He Y, Xu N, Huang B, Liu CT. "Electrochemical performance of porous Ni₃Al electrodes for hydrogen evolution reaction". *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:12112–20. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.115>.
- [2] Shiva Kumar S, Lim H. "An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production". vol. 8. Elsevier Ltd; 2022. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>.
- [3] Kim JE, Bae KK, Park CS, Jeong SU, Baik KH, Kim JW, et al. "Electrochemical characterization of Raney nickel electrodes prepared by atmospheric plasma spraying for alkaline water electrolysis". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2019;70:160–165. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.10.010>.
- [5] Jodoin B, Ajdelsztajn L, Sansoucy E, Zúñiga A, Richer P, Lavernia EJ. "Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings". *Surf Coat Technol* 2006;201:3422–9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.232>.
- [6] Villa M, Dosta S, Fernández J, Guilemany JM. "La proyección fría (CGs): Una alternativa a las tecnologías convencionales de deposición". *Revista de Metalurgia* 2012;48:175–91. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1111>.
- [7] Spencer K, Zhang MX. "The use of kinetic metallization to form intermetallic reinforced composite coatings by post-spray heat treatment". *Surf Coat Technol* 2009;203:3019–25. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.019>.

SYNTHESIS AND DEPOSITION OF BiVO₄ THIN FILMS FOR PHOTODEGRADATION OF ORGANIC CONTAMINANTS*C. Sánchez García¹, J. González Cuadra¹, J. Bautista Carda¹*¹Department of Inorganic Chemistry, Universitat Jume I (UJI), Avenue Vicent Sos Baynat, s/n, 12006 Castelló de la Plana, Castelló, al395920@uji.es

Summary: The study focused on the formation and optimization of bismuth vanadate (BiVO₄) thin films for the photodegradation of organic contaminants, based on the production of reactive oxygen species (ROS). To optimize the films, a heterojunction with graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) was created. Characterization techniques included X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), Ultraviolet-Visible spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), and Raman spectroscopy. XRD results confirmed the monoclinic phase of BiVO₄ and that g-C₃N₄ does not affect its crystal structure. SEM and TEM revealed variations in film thickness and heterojunction formation. This study demonstrates the potential of BiVO₄ as a photocatalyst and highlights the importance of heterojunctions.

Keywords: BiVO₄, Thin films Photocatalysis, Heterojunction, Characterization techniques.

1. INTRODUCTION.

Water contamination is a global environmental issue that affects both human health and biodiversity. This situation is worsened by the discharge of pharmaceuticals, fertilizers, and pesticides into aquatic ecosystems, further exacerbated by industrial growth, intensive agriculture, and unregulated urban development. Although conventional decontamination methods exist, their effectiveness is limited, driving the search for more advanced and efficient techniques for wastewater treatment, such as Advanced Oxidation Processes (AOPs) and photocatalysis [1].

Photocatalysis, an emerging technique in contaminant treatment, uses semiconductor materials that, when irradiated with light, accelerate chemical reactions that break down contaminants into less toxic substances, such as water and carbon dioxide. This process is based on the generation of reactive oxygen species (ROS) that attack the pollutants. To improve the efficiency of semiconductors in these processes, techniques such as metal doping and the creation of heterojunctions are employed, which enhance charge separation and, consequently, contaminant degradation [2].

Bismuth vanadate is a promising semiconductor in photocatalytic applications, particularly in its monoclinic Scheelite phase, which exhibits high photocatalytic activity under visible light. This property allows for the degradation of organic compounds and hydrogen production through water splitting [3].

2. METHODOLOGY.

The methodology followed in the experimental procedure is based on the deposition of thin layers of BiVO₄ with different thicknesses using the spray pyrolysis deposition technique with a BiVO₄ liquid precursor. These layers are then optimized by applying g-C₃N₄ through the spin coating technique. Once the

samples are optimized, they are characterized using various analytical techniques such as XRD, SEM, TEM, UV-Vis spectroscopy, FTIR spectroscopy, TGA and Raman spectroscopy.

3. EXPERIMENTAL PROCEDURE.

3.1. Materials and methods.

The BiVO₄ precursor was synthesized by dissolving 3·10⁻⁴ mol of bismuth nitrate (Bi(NO₃)₃) in acetic acid (CH₃COOH) and 3·10⁻⁴ mol of vanadyl acetoacetate (V(acac)₂) in ethanol (EtOH), and mixing them until homogeneity was achieved [4]. Thin layers of BiVO₄ were prepared with different volumes at a fixed concentration of 0.01M, as shown in Table 1, to optimize the appearance of the thin film. Different layer thicknesses were obtained by applying these various volumes, with the 4 mL sample, VA 1, selected as the optimum for this study.

Table 1. Employed volumes to optimize the parameters.

Name of the BiVO ₄ sample	Concentration of the precursor (M)	Concentration of the applied solution (M)	Total volume applied (ml)
VA 1	0.01	0.0106	4
VA 2	0.01	0.0105	6
VA 3	0.01	0.0107	8
VA 4	0.01	0.0105	12
VA 5	0.01	0.0104	15

For the deposition, 8 mL capacity atomizer with a fine grade of spraying connected to a compressed air pump at a pressure of 0.9 bar, is used, and thin coatings were manually deposited onto a glass (2.5 × 2.5 cm) previously heated to 500 °C. Prior to heating, the glass was cleansed three times using ultrasonication for 10 min in water, EtOH, and acetone. Once applied, the sample is subjected to a calcination temperature of 550 °C on the hot plate during thirty minutes.

The C_3N_4 powder was synthesized using sodium nitrate ($NaNO_3$) and melamine in a 1:30 mol ratio as precursors [5]. The mixture was calcined through a controlled temperature gradient, consisting of a gradual increase to 500 °C, maintained for 120 minutes, followed by a rapid increase to 550 °C, also maintained for 120 minutes. Once synthesized, the C_3N_4 ink is prepared by dissolving 1 g of C_3N_4 in 5 mL of PEG 400 as a polymer, generating an ink that is applied using the spin coating method onto the previously applied $BiVO_4$ film, and his melting point is studied by TGA. The final films, containing 0.2 g of C_3N_4 , were calcined again, producing the films used in the subsequent photodegradation experiments.

The thin films were used for the study of RhB photodegradation under UV light. A RhB solution of known concentration was prepared and kept in the dark to reach adsorption equilibrium. The degradation of RhB was monitored over time by analyzing concentration changes using UV-Vis spectroscopy at 550 nm. The degradation efficiency was calculated based on the initial and real-time concentrations of RhB. The photodegradation kinetics were evaluated using a reaction rate constant in the Equation (1).

$$k = \frac{-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{t} \quad (1)$$

where k (min^{-1}) represents the reaction rate constant at time t (min).

The reaction was monitored using a calibration curve constructed from standard RhB solutions. This process followed the Lambert-Beer equation, which relates the absorbance of a solution to the concentration of the absorbing species, allowing for precise measurements of RhB degradation efficiency over time, Equation (2).

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

where C_0 represents the initial RhB concentration and C_t represents the real time concentration of the contaminant.

4. RESULTS AND DISCUSSION.

4.1. XRD characterization.

After the application of the $BiVO_4$ layers, an XRD analysis of the films (Fig. 1) is conducted to verify that the crystalline structure remains unaffected despite variations in the application volumes, allowing the optimization of the $BiVO_4$ 0.01M volume. Once applied, the crystallinity is examined after adding the C_3N_4 ink (Fig. 2).

In Figure 1 a comparison of the crystalline structure of $BiVO_4$ is shown. As observed all the diffraction peaks are located in the characteristic peaks of monoclinic Scheelite $BiVO_4$ phase; 18.8 °, 28.9 °, 30.5 °, 34.55 °, 35.15 °, 39.9 °, 42.5 °, 45.9 °, 46.9 °, 47.3 °, 50.2 °, 53.45 °, 58.5 °, 59.8 ° that correspond to the crystallographic planes associated with the miller index: (110), (-121),

(040), (200), (002), (211), (051), (132), (240), (042), (202), (161), (170), (071) [33]. These values are given in the International Centre for Diffraction Data (ICDD) Card No. 14-0688 (space group I2/a, $a = 5.195 \text{ \AA}$, $b = 11.701 \text{ \AA}$, $c = 5.092 \text{ \AA}$, and $\beta = 90.38^\circ$).

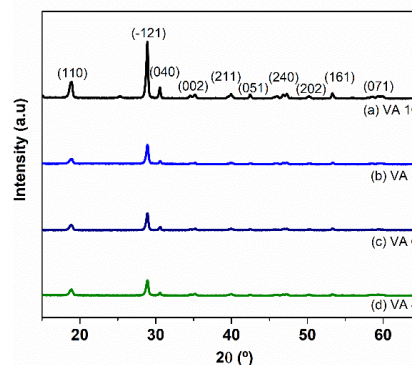


Figure 1. XRD comparison of different applied volumes of $BiVO_4$ 0.01M; (a) 10 mL, (b) 8 mL, (c) 6 mL, (d) 4 mL.

Figure 2 shows that the characteristic peaks of $BiVO_4$ are the same peaks of the $BiVO_4 - C_3N_4$ film, this is due to the smaller X-Ray scattering of the C_3N_4 , in comparison with the $BiVO_4$.

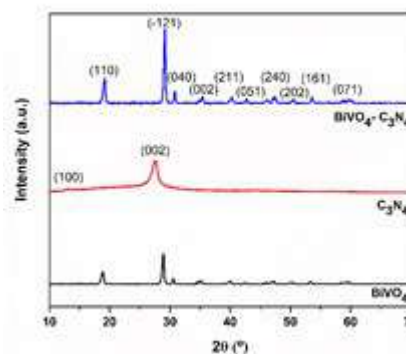


Figure 2. XRD comparison of films $BiVO_4$, $BiVO_4 - C_3N_4$ and C_3N_4 powder.

4.2. SEM analysis.

To analyze the morphology and composition of the applied layers, a study using SEM is carried out. This equipment, when coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) detectors, allows for the determination of the presence and distribution of elements within the layers of the sample.

The surface morphology of the layer is studied (Fig. 3). The Image a) shows a view of the $BiVO_4 - C_3N_4$ film as seen from above and scanned with the secondary electron method of the SEM equipment. In the image, particles which are C_3N_4 , are observed on the top of the film in a 100 μm scale. Image b) shows another view of the $BiVO_4 - C_3N_4$ film, as seen from above and scanned this time with the compositional method of the SEM equipment. This method allows the mass differentiation of the components. Consequently, heavier components, which have more electrons in the structure, in this case C_3N_4 , appear on a darkest shade than the lighter components, $BiVO_4$, in a 100 μm scale. Lastly, Image c)

represents a C_3N_4 particle in a 100 nm scale, where the grouping of the C_3N_4 sheets is clearly visible.

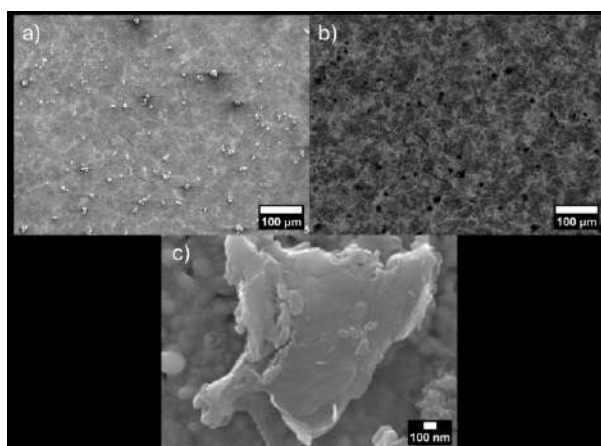


Figure 3. SEM micrograph of a) top surface of a $BiVO_4 - C_3N_4$ film analysed with secondary electrons method; b) top surface of a $BiVO_4 - C_3N_4$ film analysed by compositional method; c) C_3N_4 particle.

Subsequently, in Figure 4 the different compositions of the layer formed on the surface and the bottom of the film are analyzed via EDX, concluding that in Image a) the main components of the upper part of a glass surface layer sample are carbon and nitrogen. These components belong to the C_3N_4 molecule deposited on the top layer by the spin coating method. In Image b), the main components of the lower part of a glass surface layer sample are oxygen, vanadium, bismuth, and silica. These components, belong to the $BiVO_4$ molecule deposited on the bottom layer. Additionally, in both analysis trace amounts of the following components (Bi, V, O) originating from $BiVO_4$, and residual elements characteristic of the glass (Si, Ca, Na), can be observed.

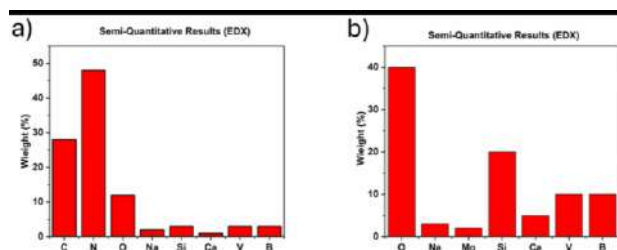


Figure 4. EDX spectra composition of the a) upper part of the thin film b) lower part of the thin film.

4.3. TEM analysis.

TEM is employed to analyze the detailed internal structure of the different materials of the thin films at the nanometric scale, enabling crystallographic, morphological, and compositional analysis of the sample.

In Figure 5, various HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy, images of $g-C_3N_4$ are presented. Image a) has a resolution of 10 nm, where a sheet of $g-C_3N_4$ can be observed. Conversely, in Image b), measured at a lower resolution of 200 nm, this graphitic sheet appears folded, showing the presence of wrinkles.

Image c) represents the Electron diffraction patterns obtained by the application of the Fourier transformation of HRTEM images (Images b) and c)). The comparison between the theoretical and experimental interplanar distances of C_3N_4 reveals that the unique observable ring is associated with the (200) crystallographic plane. This indicates a low crystallinity of the powder, as it is an organic compound that tends to have an amorphous structure.

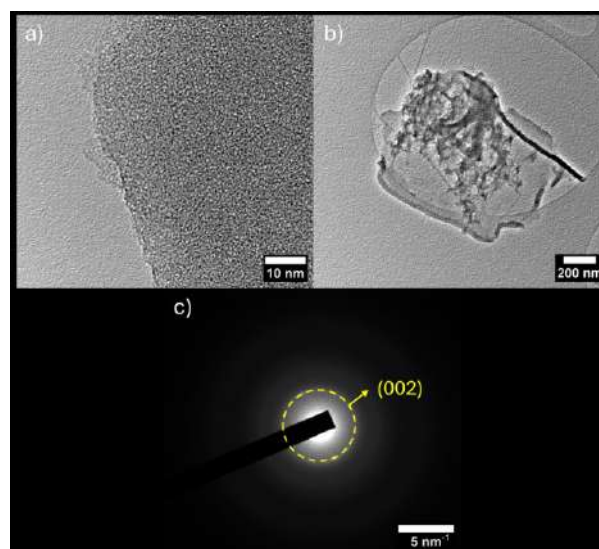


Figure 5. HRTEM micrograph of the nano-sized $g-C_3N_4$ powder with different resolutions a) 10 nm b) 200 nm and c) Electron diffraction patterns of the $g-C_3N_4$

4.4. UV-Vis spectroscopy.

The reflectance (R%) of the layers is measured using UV-Vis spectroscopy to determine the band gap of $BiVO_4$. In Figure 6, a reflectance spectrum of the $BiVO_4$ and $BiVO_4-C_3N_4$ films is presented.

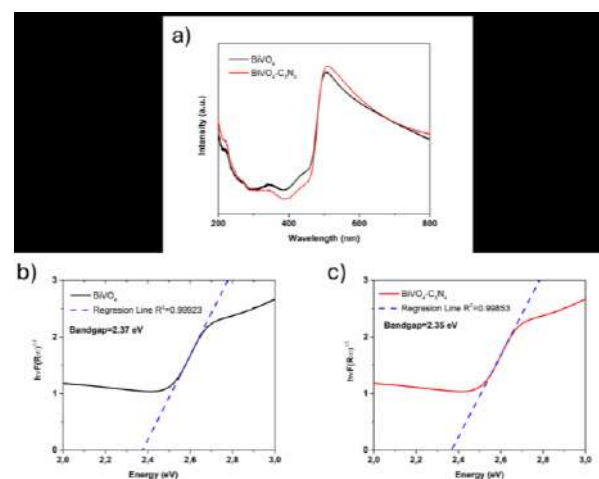


Figure 6. Optical characteristics of the $BiVO_4$ and $BiVO_4-C_3N_4$ thin films a) Reflectance spectra employing UV-Vis spectroscopy. Determination of the energy Band Gap through the Tauc plot of b) $BiVO_4$; c) $BiVO_4-C_3N_4$.

In Images b) and c), the Band Gap is estimated, due to the charge transfer between the VB and CB. As shown in Image b), the estimated value of the Band Gap for

BiVO_4 is 2.37 eV, and in Image c), the estimated value of the Band Gap for $\text{BiVO}_4\text{-C}_3\text{N}_4$ is 2.35 eV. A light decrease in the Band Gap can be observed.

4.5. Photocatalysis measurements.

Figure 7 exhibits the photodegradation of a RhB solution under various conditions: the addition of a BiVO_4 film as a photocatalyst, the addition of a $\text{BiVO}_4\text{-C}_3\text{N}_4$ film as a photocatalyst, and the solution without a photocatalyst. In Image a), the C/C_0 curve of RhB is presented, showing a significant improvement in photodegradation when $g\text{-C}_3\text{N}_4$ is applied to the bismuth vanadate layer. In Image b) the $-\ln C/C_0$ values are plotted, and the reaction rate constants are calculated by the Equation (3), as a result of solving the linear equations for each reaction. Indicating that the fastest photocatalytic reaction occurs with the $\text{BiVO}_4\text{-C}_3\text{N}_4$ film, which has a rate constant of $k = 0.0033 \text{ min}^{-1}$. Image c), shows the decrease in absorbance of the RhB solution over time when using the $\text{BiVO}_4\text{-C}_3\text{N}_4$ film, revealing a noticeable decline between measurements. Image d) compares the degradation efficiency percentages in the three studied degradations, highlighting the efficiency of the $\text{BiVO}_4\text{-C}_3\text{N}_4$ film with a percentage of degradation of the 91 %.

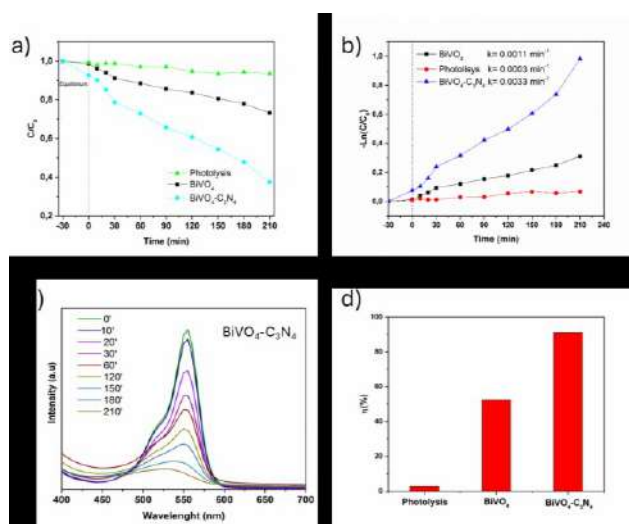
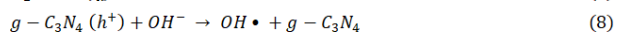
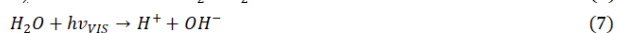
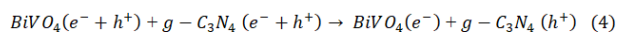
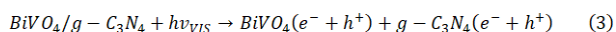


Figure 7. Photocatalytic degradation of a RhB solution under visible light illumination. Time-course variation of a) C/C_0 and b) $-\ln(C/C_0)$ in photolysis and employing different photocatalysts. c) Time-course degradation using a $\text{BiVO}_4\text{-C}_3\text{N}_4$ thin film. d) Comparison of the degradation percentage in photolysis and employing different photocatalysts.

When exposed to UV-Vis light, BiVO_4 can absorb photons and generate electron-hole pairs, which can react with oxygen molecules, leading to the formation of superoxide radicals ($\text{O}_2^{\cdot-}$) and hydroxyl radicals ($\text{OH}\cdot$). When a heterojunction is formed by coupling two semiconductors, such as bismuth vanadate (n-type semiconductor) and graphitic carbon nitride (p-type semiconductor), the electron-hole pairs are separated at the junction. The following reactions, occur as a result:



These reactions allow the partial degradation of Rhodamine B into H_2O , CO_2 , and RhB derived species.

5. CONCLUSIONS.

To conclude, the addition of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ to BiVO_4 films successfully enhances their photocatalytic efficiency for the degradation of organic pollutants, due to the electron-hole pair separation, such as Rhodamine B, without altering the crystalline structure of the BiVO_4 . The formation of a heterojunction between the two materials plays a key role in improving performance, enabling more efficient pollutant degradation while preserving the structural and functional properties of both components. This optimization demonstrates the potential of $\text{BiVO}_4\text{-C}_3\text{N}_4$ composites in environmental remediation applications.

6. REFERENCES.

- [1] A. E. Gahrouei, S. Vakili, A. Zandifar, and S. Pourebrahimi, "From wastewater to clean water: Recent advances on the removal of metronidazole, ciprofloxacin, and sulfamethoxazole antibiotics from water through adsorption and advanced oxidation processes (AOPs)," *Environmental Research*, vol. 252. Academic Press Inc., Jul. 01, 2024.
- [2] H. Yang, "A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms," *Mater Res Bull*, vol. 142, p. 111406, Oct. 2021.
- [3] Y. Park, K. J. Mc Donald, and K. S. Choi, "Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation," *Chem Soc Rev*, vol. 42, no. 6, pp. 2321–2337, Feb. 2013.
- [4] S. Hernández, G. Gerardi, K. Bejtka, A. Fina, and N. Russo, "Evaluation of the charge transfer kinetics of spin-coated BiVO_4 thin films for sun-driven water photoelectrolysis," *Appl Catal B*, vol. 190, pp. 66–74, Aug. 2016.
- [5] H. Dong, X. Guo, C. Yang, and Z. Ouyang, "Synthesis of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ by different precursors under burning explosion effect and its photocatalytic degradation for tylosin," *Appl Catal B*, vol. 230, pp. 65–76, Aug. 2018.

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.