

# Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES



 **UCA** Universidad de Cádiz



 Junta de Andalucía  
Consejería de Agricultura,  
Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible

 **iti** INVERSIÓN TERRITORIAL  
INTEGRADA  
PROVINCIA DE CÁDIZ

 **RESEARCH**



*Imagen de Portada:*

Prototipo de equipo de fabricación aditiva mediante FGF, instalado en la Universidad de Cádiz.

**“Fabricación aditiva: de los nanomateriales a la fabricación en gran formato”.**

*S. I. Molina*

### **Editor**

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

### **Secretaría**

Anna Muesmann. *SOCIEMAT. Madrid. España.*

### **Junta Directiva de SOCIEMAT**

(pendiente de aprobación en la próxima Asamblea de Sociemat)

#### **Presidente:**

Juan José de Damborenea González

#### **Vicepresidente:**

Rodrigo Moreno Botella

#### **Secretaria:**

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

#### **Tesorera:**

Anna M<sup>a</sup> Muesmann Torres

#### **Presidente Saliente:**

Paloma Fernández Sánchez

#### **Vocales:**

M<sup>a</sup> Victoria Biezma Moraleda

Jordi Díaz Marcos

Teresa Guraya Díez

Marta Mohedano Sánchez

Jon Molina Aldareguia

Sergio Ignacio Molina Rubio

Alberto Palmero Acebedo

Jose Ygnacio Pastor Caño

Gloria Pena Uris

Daniel Sola Martínez

URL: <http://sociemat.es>

Correo electrónico: [info@sociemat.es](mailto:info@sociemat.es) / [sociemat1996@gmail.com](mailto:sociemat1996@gmail.com)

Tel.: 618 170 493

Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT

Entidad inscrita en el R<sup>o</sup> Nacional de Asociaciones del

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

### ÍNDICE

#### ARTÍCULOS

##### ARTÍCULO INVITADO

##### Fabricación aditiva: de los nanomateriales a la fabricación en gran formato

S. I. Molina ..... 46

##### Optimización de formulaciones de $ZrSiO_4$ / $ZrO_2$ para conformado de piezas y recubrimientos por colaje y proyección por plasma de suspensiones

A. Alonso; E. Rosado; E. Cañas; E. Sánchez; R. Moreno ..... 52

##### Comportamiento reológico de suspensiones acuosas de carboximetilcelulosa - nanoplaquetas de grafeno

A. Cerpa-Naranjo; E. Durango Lorente; L. Rodríguez Mayor; J. Pérez Piñeiro;  
I. Lado Touriño; M. L. Rojas Cervantes ..... 56

#### I+D+i EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

##### La revista “Materiales de Construcción” celebra su 70 aniversario

M.M.Alonso; F.Puertas ..... 60

### **EDITORIAL**

Bienvenidos a un nuevo número de la revista Material-ES, el tercero de este año, que a su vez es el quinto de vida de la revista. Pese a la época tan difícil que nos ha tocado vivir, y aunque nos hayamos visto forzados a diversos confinamientos y una actividad presencial seriamente disminuida, nos sentimos con unas ganas tremendas de afrontar los nuevos retos que desde SOCIEMAT nos tenemos planteados para un futuro inmediato.

Lejos de haber estado parados, nos hemos incorporado rápidamente a la tendencia imperante de celebrar reuniones y eventos en modo no presencial, habiendo realizado la Asamblea anual de forma on-line. A raíz de la Asamblea, hemos organizado el Primer Ciclo de Conferencias SOCIEMAT, con la celebración de cinco conferencias impartidas por destacados investigadores, que han cubierto un amplio espectro de temas, incluyendo cerámica, polímeros y composites, cementos, vidrios y metales. Las conferencias tuvieron una extraordinaria acogida, reuniendo unos 30 asistentes virtuales en cada ocasión. Las charlas se han subido a la página de youtube de SOCIEMAT, [https://www.youtube.com/channel/UCW3sr5luSj8V2Y1GaV\\_RQPw](https://www.youtube.com/channel/UCW3sr5luSj8V2Y1GaV_RQPw). Todas ellas están disponibles y siguen recibiendo visitas, lo que demuestra el interés que han suscitado. Dada la excelente acogida de esta primera edición, en el primer semestre de 2022 volveremos con un nuevo ciclo en el que trataremos de ofrecer charlas apasionantes por los científicos y tecnólogos más cualificados.

Nuestra próxima meta es la organización del Día Mundial de los Materiales, que volverá a celebrarse en noviembre de 2021 de forma presencial, en la sede de la ETSI de Caminos, Canales y Puertos, que gracias a la generosidad y compromiso de nuestro compañero de la Junta José Ygnacio Pastor, nos brinda una vez más la oportunidad de desarrollar esta actividad, cada vez más sólida, en su sede y disponiendo de los recursos técnicos más avanzados para su seguimiento online.

Para próximas ediciones, animamos a los socios a proponer nuevas sedes en distintas ciudades para celebrar este evento. Uno de nuestros desafíos es abrir el espectro de SOCIEMAT a nuevos socios y nuevas ideas y animar a todos a participar y contribuir de forma dinámica a la difusión y desarrollo de los materiales en nuestra sociedad.

Y una vez más, recordaros la necesidad de que nos enviéis vuestros trabajos para la revista Material-ES, que ha demostrado ya ser un medio efectivo de comunicación y difusión de las actividades que se llevan a cabo en ciencia y tecnología de materiales.

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

**ARTÍCULO INVITADO****FABRICACIÓN ADITIVA: DE LOS NANOMATERIALES  
A LA FABRICACIÓN EN GRAN FORMATO***Sergio I. Molina*

Departamento de Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, IMEYMAT, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro, s/n, 11510 Puerto Real (Cádiz), España, [sergio.molina@uca.es](mailto:sergio.molina@uca.es)

**Resumen:** En este artículo se presenta una revisión de parte de la actividad desarrollada por el grupo de investigación INNANOMAT de la Universidad de Cádiz en los últimos años, en la línea de I+D de desarrollo de materiales, diseño y fabricación aditiva. El artículo persigue mostrar un resumen de los contenidos expuestos en la conferencia invitada que fue impartida por el autor, investigador responsable del grupo INNANOMAT, en el Primer Ciclo de Conferencias organizado por SOCIEMAT (<https://sociemat.es/i-ciclo-conferencias-sociemat/>). El trabajo desarrollado por el grupo en esta temática incluye resultados relacionados con materiales, diseño y tecnologías de fabricación aditiva que comprenden casos en los que la estructura y funcionalidad a nanoescala tienen especial relevancia, así como otros en los que el enfoque se dirige a tecnologías para la fabricación aditiva que trabajan en volúmenes que abarcan desde la nanoescala hasta el gran formato (volúmenes de partes fabricadas en el orden de metros cúbicos).

**Palabras clave:** Fabricación aditiva, Nanomateriales, Materiales compuestos, Estereolitografía, Modelado por deposición fundida, Fabricación aditiva alimentada con granza, Fabricación aditiva de gran formato.

**1.- INTRODUCCIÓN.**

La estructura de este artículo de revisión sigue la de la presentación impartida por el autor en el Ciclo de Conferencias SOCIEMAT, el día 28 de abril de 2021 (<https://www.youtube.com/watch?v=oOAHZD5awOc>). En primer lugar, se realiza una introducción básica a los procesos de fabricación aditiva, así como una introducción al grupo de investigación INNANOMAT de la Universidad de Cádiz, presentando brevemente parte del equipamiento disponible de fabricación aditiva en esta universidad. El siguiente apartado presenta algunos ejemplos seleccionados del trabajo desarrollado por el grupo en materiales compuestos de base polimérica para fabricación aditiva, incluidos aquellos relativos a *nanocomposites*. También se dedica un apartado a la fabricación aditiva en gran formato, haciendo referencia a revisiones realizadas por este grupo en este campo y dedicando especial atención a esta tecnología para el caso de los materiales de base polimérica.

**2.- CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE FABRICACIÓN ADITIVA.**

Las tecnologías de fabricación aditiva permiten fabricar a partir de ficheros que contienen datos digitalizados, codificando la información contenida en estos ficheros de forma adecuada, de modo que un equipo (impresora 3D) permita la fabricación capa a capa del objeto digitalizado. Los datos digitalizados se habrán generado previamente con un software CAD (Computed Aided Design) o bien mediante escaneo 3D. El material de partida utilizado, dependiendo de la tecnología utilizada,

se utiliza en varias formas diferentes, tales como polvo, resina líquida, filamento, láminas, granza, etc. y el modo en el que se deposita el material para completar la fabricación de cada capa también es diversa; ésta puede consistir en un proceso de sinterizado o fusión mediante aporte de energía mediante un láser, se puede utilizar un cabezal extrusor que funde y posteriormente solidifica un material en forma de filamento o granza, se puede producir un proceso de fotopolimerización, de consolidación por ultrasonidos, soldadura por arco eléctrico, etc. Aunque queda mucho camino por recorrer en cuanto al desarrollo de materiales para estas tecnologías, actualmente permiten trabajar con materiales de ingeniería metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos. Los procesos de fabricación han sido clasificados en siete tipos por la *American Society for Testing Materials* [1]:

- *Vat Photopolymerisation*
- *Material Jetting*
- *Binder Jetting*
- *Material Extrusion*
- *Powder Bed Fusion*
- *Sheet Lamination*
- *Directed Energy Deposition*

Los términos “fabricación aditiva” e “impresión 3D” se pueden utilizar para describir a este tipo de tecnologías. El primero es el más usado en entornos técnicos y científicos mientras que el segundo es un término usado de forma más amplia y coloquial. Desde la introducción de las primeras tecnologías de fabricación aditiva, en la

década de 1980, se han usado otros términos para referirnos a estas tecnologías, tales como prototipado rápido, fabricación rápida, fabricación “freeform”, etc., aunque recientemente el uso del término fabricación aditiva comienza a estabilizarse.

Estas tecnologías incorporan un conjunto de ventajas respecto a otras técnicas de fabricación más convencionales, como son las técnicas de fabricación sustractivas o de inyección en molde. Algunas de estas ventajas son la posibilidad de fabricar diseños complejos que aportan mejores funcionalidades, mayor rapidez en la fabricación y el proceso de re-diseño: también permiten eliminar uniones, diseñando y fabricando piezas que constan de una sola parte y que requerirían de varias partes unidas si se fabrican con otras tecnologías, y ventajas medioambientales, por ejemplo, menos desperdicio de material durante el proceso de fabricación.

También presentan limitaciones, que se van superando con los avances producidos en la última década. Algunas limitaciones a veces están relacionadas con el tamaño de las series de producción, es decir, el número de piezas que permiten fabricar con un mismo diseño, ya que son tecnologías que clásicamente han estado dirigidas, principalmente, al prototipado rápido. Así mismo, el tamaño de las piezas fabricadas no suele ser muy grande, aunque en los últimos años está incrementando el número de equipos que trabajan en volúmenes mayores, en el orden de metros cúbicos. Otros aspectos que en ocasiones pueden suponer limitaciones son el coste de producción, el control de calidad y fiabilidad de los procesos, la escasez de estándares y el número de materiales disponibles.

Todos estos aspectos están en continua mejora y es importante entender que las tecnologías de fabricación no van a servir para sustituir en todos los casos al resto de tecnologías de fabricación, sino que debemos entender que convivirán con ellas y que en muchos casos aportarán mejoras usadas de forma individual y, en otros, estas mejoras estarán relacionadas con el uso combinado con otras tecnologías de fabricación.

### 3.- FABRICACIÓN ADITIVA EN EL GRUPO INNANOMAT.

El grupo de investigación INNANOMAT, denominado MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA PARA LA INNOVACIÓN (<https://tep946.uca.es>), forma parte del catálogo de agentes del conocimiento de la Junta de Andalucía y su referencia es TEP-946 (TEP: Tecnologías de la Producción). Es un grupo que actualmente está formado por 20 miembros con perfiles inter- y multidisciplinares, que integran a ingenieros (de materiales, químicos, electrónicos, mecánicos, de diseño industrial y desarrollo de productos), arquitectos, químicos, físicos y otros perfiles asociados a transferencia del conocimiento y emprendimiento. Sus líneas de investigación se agrupan en dos temáticas, una primera relacionada con el desarrollo y nanocaracterización de materiales funcionales (optoelectrónica, fotónica, plasmónica, etc.) y otra

relativa al desarrollo de materiales, diseño y fabricación aditiva de materiales compuestos y mezclas poliméricas.

Las actividades científico-tecnológicas que el grupo desarrolla en fabricación aditiva se nutren de ambas líneas de investigación, con especial relación a la segunda mencionada. Respecto al equipamiento y tecnologías de fabricación aditiva disponibles en la UCA (Universidad de Cádiz), debemos indicar que esta institución ha realizado un esfuerzo importante en esta temática y actualmente dispone de equipamiento que le permite acceder a seis tipos de procesos de fabricación aditiva. El equipamiento de fabricación aditiva disponible en la UCA, cuyo responsable es el autor de esta comunicación, permite trabajar con tecnologías de estereolitografía, procesado digital de luz, fabricación de filamento y granza fundida, en formato convencional y gran formato, con cámara caliente, tecnologías de polvo consolidado por aporte de aglutinante y fabricación por laminado de capas de celulosa. Estos equipos de la UCA se encuentran ubicados en la División de Fabricación Aditiva (DFA), que forma parte de sus Servicios Centrales de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (SC-ICYT). (<http://scct.uca.es>) y el Laboratorio de Nanocomposites y Fabricación Aditiva, en la Facultad de Ciencias del Campus de Puerto Real, en el Centro de Transferencia Empresarial, en el Campus de Cádiz, y en la Escuela Politécnica Superior, ubicada en el Campus de Algeciras. El grupo pertenece al Instituto Universitario de Microscopía Electrónica y Materiales (IMEMAT, <https://imeymat.uca.es>) y está asociado a otro Instituto Universitario, el de Investigación e Innovación Biomédica (INIBICA, <https://inibica.es>). La figura 1 muestra algunos equipos de fabricación aditiva ubicados en la División de Fabricación Aditiva de la UCA.

En los apartados siguientes se presenta una selección de algunos resultados publicados o en los que ha trabajado el grupo en relación al desarrollo de materiales para fabricación aditiva. Estos desarrollos están enfocados a diversos sectores, entre los cuales destacan sectores ligados al transporte (naval, aeroespacial, automoción y ferroviario), mobiliario y otros bienes de consumo (interiores, urbano, hábitat natural, iluminación, etc.), sector médico, optoelectrónica, fotovoltaica y fotónica (metamateriales).

La actividad en estos sectores demanda la consecución de diferentes propiedades. Una variable que siempre está presente en estos desarrollos, en la medida que las aplicaciones demandadas lo permitan, es el carácter sostenible de los materiales y la contribución a la mejora de la Economía Circular; en este contexto algunos proyectos en desarrollo implican el uso de fibras de basalto, materiales y residuos de origen natural e industrial. Algunas de las propiedades funcionales que guían el diseño de los materiales compuestos en los que el grupo trabaja incluyen la mejora del comportamiento ignífugo, luminiscente, apantallamiento electromagnético, piezoeléctrico, resistencia a la intemperie, biocompatible y bactericida.

a)



b)



c)



**Figura 1.** Imágenes de algunos de los equipos de fabricación aditiva de la DFA, perteneciente a los servicios centrales SC-ICyT de la UCA, que permiten trabajar con polímeros técnicos (a: Fortus 450mc, de Stratasys, y b: HT45, de Dynamical 3D) y en gran formato (c: Discovery 3D, volumen de impresión 3D de 1 m<sup>3</sup>).

#### 4.- NANOMATERIALES PARA FABRICACIÓN ADITIVA.

Las tecnologías de fabricación aditiva [2] permiten trabajar en volúmenes que abarcan desde la nanoescala hasta grandes volúmenes, de cientos de metros cúbicos en el caso del sector de la construcción. No obstante, para cualquiera de estas escalas, si las condiciones de servicio exigidas al material y el coste lo permiten, se puede trabajar en ocasiones con nanomateriales, cuyas unidades estructurales y funcionales tienen tamaños nanométricos (nanopartículas, nanofibras, nanohilos, grafeno y otros materiales 2D, ...).

En esta línea, el grupo INNANOMAT ha realizado varios desarrollos de nanomateriales con aplicación en las tecnologías de estereolitografía y procesamiento digital de luz, con materiales basados en resinas fotopolimerizables [3-5], en tecnologías de fabricación aditiva mediante extrusión, con materiales en forma de filamentos y granza [6-7], y con tecnologías de polvo consolidado con aporte de aglutinante o mediante radiación láser [8].

En el caso de la tecnología de estereolitografía, la fabricación se lleva a cabo haciendo incidir un láser ultravioleta sobre una resina fotopolimerizable, de base acrílica y otras biobasadas en nuestro caso; algunas de las resinas desarrolladas incorporan tanto micropartículas como nanopartículas de varios metales. El contenido de metal, así como de otros aditivos conductores, es interesante que se incremente todo lo posible, sin llegar a deteriorar la capacidad de fotopolimerización de la resina, incrementando de este modo la conductividad de la resina base. Si las nanopartículas incorporadas son de oro o de otros metales [9-11] que permitan activar la generación de plasmones superficiales tras la absorción de fotones, podemos llegar a controlar los espectros de absorción y transmisión de luz del material compuesto obtenido cuya matriz es la resina base. La figura 2 muestra imágenes de varias probetas fabricadas mediante estereolitografía usando resinas fotocurables en las que se ha modificado su comportamiento óptico gracias a la incorporación de nanopartículas metálicas.

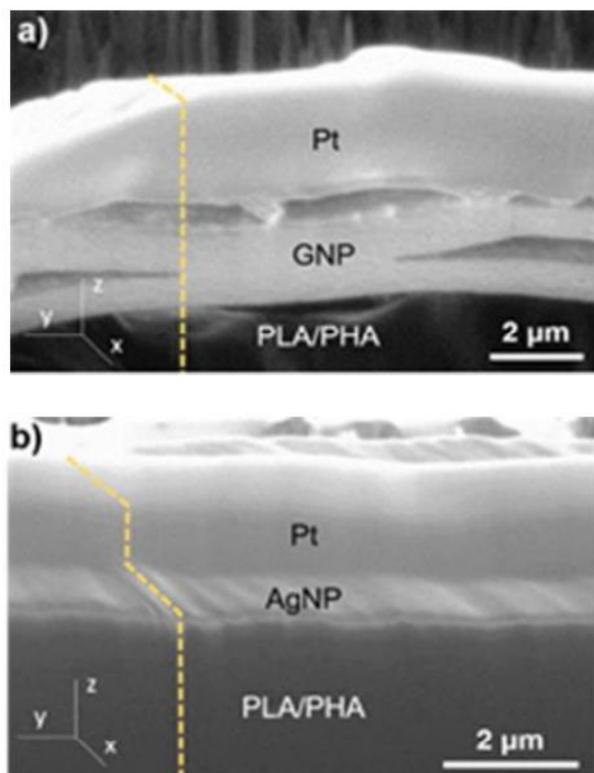
En nuestro caso hemos logrado realizar estos desarrollos, entre otras vías, a través de la síntesis de nanoplaquetas de óxido de grafeno a las que se enlazan nanopartículas de oro, favoreciendo así su posterior dispersión homogénea en la resina base, evitando por tanto la segregación del oro en partículas de mayor tamaño. Por esta vía hemos desarrollado resinas compuestas que exhiben un comportamiento semiconductor una vez polimerizadas por estereolitografía [4]. En esta línea también hemos estudiado cómo se modifican el grado de curado y las propiedades de las resinas fotopolimerizables, al añadir determinados nanoaditivos tales como nanoplaquetas de grafeno [5].



**Figura 2.** Probetas fabricadas mediante estereolitografía con resinas fotocurables de base acrílica compuestas con nanopartículas de oro y óxido de grafeno.

Respecto a la importancia que tiene la modificación o procesado a nanoescala de los materiales termoplásticos para tecnologías de fabricación aditiva que usan extrusión, destacamos dos publicaciones. En la primera [6] se analiza cómo influye la incorporación de nanoplaquetas de grafito y de nanopartículas de plata mediante procesado en molinos de bolas en las propiedades de una mezcla polimérica biodegradable (PLA/PHA). Por esta vía se mejora el comportamiento mecánico, térmico y óptico del material base. En esta investigación la técnica de haces de iones focalizados (FIB) ha resultado muy útil para llevar a cabo la caracterización estructural de los nanomateriales compuestos desarrollados; en la figura 3 se presenta un ejemplo de una muestra preparada mediante esta técnica para uno de los materiales desarrollados. Por otra parte, en la segunda, hemos desarrollado mezclas poliméricas de un material termoplástico (ABS) y un elastómero termoplástico (TPU), de forma que se ha conseguido una mezcla de ambos a nanoescala, como demuestra su caracterización por microscopía Raman confocal y microscopía de fuerza atómica [7]. En estas mezclas poliméricas a nanoescala se logra una interesante combinación de propiedades elásticas y plásticas, a la vez que se consigue fabricar ABS con un contenido importante de TPU a temperatura ambiente mediante fabricación de filamento fundido; de este modo se consigue evitar el calentamiento de la base sobre la cual se realiza la fabricación, que habitualmente debe trabajar a 100 °C para trabajar con ABS.

En cuanto a la incorporación de nanoaditivos en material de polvo para su uso en tecnologías de fabricación aditiva mediante sinterizado láser, un aspecto básico es cómo y dónde se integra el nanoaditivo. En nuestro caso hemos estudiado el comportamiento mecánico de polvo de poliamida al que hemos añadido nanopartículas de grafeno y se concluye que se produce una mejora sustancial de las propiedades mecánicas cuando el grafeno se incorpora en el seno del volumen del polvo constituido por poliamida, en lugar de distribuirse preferentemente sobre la superficie de cada grano de polvo [8]. En este segundo caso la presencia de grafeno y la disminución del termoplástico cerca de la superficie dificulta la unión mediante procesos de fusión de la base termoplástica.



**Figura 3.** Imágenes de electrones secundarios obtenidas en un equipo FIB de un material desarrollado mediante procesos de molturación a partir de PLA/PHA incorporando GNP (a) y nanopartículas de plata (b). Fuente: J. J. Relinque, Tesis doctoral, Universidad de Cádiz, 2019.

## 5.- FABRICACIÓN ADITIVA DE GRAN FORMATO.

La mayor parte de los equipos de fabricación aditiva permiten construir piezas con volúmenes que suelen ser bastante menores de un metro cúbico. Determinados sectores industriales requieren volúmenes de fabricación mayores, en el orden o por encima de un metro cúbico. Algunos sectores en los que las tecnologías de fabricación aditiva ofrecen equipos con estos volúmenes de mayor formato son el de la construcción, el transporte (naval, aeroespacial, ferroviario y automoción), determinadas parcelas del diseño industrial y el arte. Existen equipos de fabricación de gran formato que trabajan con todos los tipos de materiales de ingeniería, aunque comienza a generarse una mayor disponibilidad de estos equipos para materiales de base polimérica y metálica.

El autor ha realizado recientemente algunas revisiones bibliográficas sobre esta temática, con especial orientación a la fabricación aditiva de gran formato con materiales de base polimérica. Se invita al lector a leer algunas de estas revisiones para tener una introducción al tema [12-13].

La figura 4 muestra un prototipo de equipo de fabricación aditiva de gran formato alimentado por granza de base polimérica, que permite trabajar con la técnica de denominada *Fused Granular Fabrication*

(FGF). Este prototipo se ha desarrollado para realizar mediante esta técnica probetas y prototipos de productos usando materiales desarrollados en el proyecto ADICORK. En este proyecto se desarrollan materiales compuestos de base polimérica que incorpora micropartículas de corcho, para incrementar el valor de este material de origen natural y sacar partido de sus atractivas propiedades funcionales y naturaleza sostenible (<https://www.adicork.es>). En los apartados b y c de la figura 4 se muestran ejemplos de probetas fabricadas con este material mediante FGF.

a)



b)



c)



**Figura 4.** a) Prototipo de equipo de fabricación aditiva mediante FGF, instalado en la Universidad de Cádiz. Probetas de un material compuesto de base termoplástica con micropartículas de corcho, con modificación química previa del polímero base (b) y sin ella (c), fabricadas mediante FGF.

Algunos temas dentro de esta línea en los que el autor y el grupo que dirige han centrado su actividad son el desarrollo de materiales compuestos de base polimérica para tecnologías de gran formato, el diseño orientado a estas tecnologías y la fabricación aditiva de prototipos para el sector del transporte, con especial dedicación al sector naval, con extensión a temáticas relacionadas también con fabricación aditiva en formatos habituales, para el rediseño de elementos seleccionados en el buque y en los astilleros, fabricación de repuestos, fabricación en condiciones de navegación y en otros sectores [14-19]. Otra línea en la que comienza a desarrollar actividad en la línea de fabricación aditiva en gran formato es la relativa a la fabricación de metales. En esta línea destaca la incorporación en 2021 de un equipo de fabricación mediante arco e hilo (WAAM: *Wire Arc Additive Manufacturing*) que permite trabajar en volúmenes del orden de un metro cúbico; en relación a fabricación aditiva con metales, debemos citar también desarrollos previos realizados en polvo metálico con metales preciosos modificados para la técnica de fusión selectiva por láser (SLM: *Selective Laser Melting*), en este caso usando volúmenes usuales.

Respecto a los materiales compuestos desarrollados, las bases poliméricas utilizadas incluyen un conjunto amplio de materiales termoplásticos, tales como ABS, ASA [20-21], PC, PA, PET, etc., de naturaleza elastomérica en algunos casos, de origen reciclado, natural y biodegradable en otros. El PLA es un polímero base producido a partir de recursos naturales usado habitualmente, aunque también se ha trabajado con otros tales como el PCL. Respecto a los aditivos de origen natural, actualmente el grupo trabaja intensamente en una línea de valorización a través de estas tecnologías con residuos tales como el corcho, anteriormente citado, hueso de aceituna, polvo de paja y arroz, residuos de la industria azucarera [22], etc. Una línea de trabajo del grupo, en este contexto, es la búsqueda de vías de valorización de materiales que habitualmente se utilizan como biomasa, a través del desarrollo de materiales compuestos y su transformación en productos, mediante fabricación aditiva de gran formato y a través de otras tecnologías de transformación de materiales de base polimérica.

## 6.- AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen la financiación europea, nacional y regional que ha permitido realizar en el último lustro varios proyectos relacionados con el desarrollo de materiales, diseño y fabricación aditiva (Fondos europeos ITI, Junta de Andalucía –proyectos ADICORK, NANOCOMP, 3DMATFUN-, MINECO/MICINN –proyectos LNL-PHOTON, OPTONANO, EXPLORA MEDEA-, Instituto de Salud Carlos III –proyecto VASCULAR3D-, FECYT –HOSPITAL 3D-, fondos FEDER, IMEYMAT, DFA-SCICyT, DMP-CTE-Olivillo, etc.). También se agradece la financiación aportada a través de contratos de I+D con empresas y otras entidades (Navantia, NRL-ORNG, Smart Materials 3D Printing, Bandesur, empresa CIA de tapones irrellenables, Torrent Innova,

empresa Herederos de Torrent Miranda, Verinsur, Hospitales Puerta del Mar y Virgen del Rocío, etc.).

## 7.- REFERENCIAS

- [1] ASTM International, "ASTM Designation F2792-12a: Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies.", 2013.
- [2] Gibson I., Rosen D. W., Stucker B., "Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing", Springer, 2010.
- [3] Relinque J. J., Romero-Ocaña I., Navas-Martos F. J., Delgado, F. J., Domínguez, M., Molina S. I., "Synthesis and Characterisation of Acrylic Resin-Al Powder Composites Suitable for Additive Manufacturing", *Polymers* 12 (8) (2020) 1642:1-17.
- [4] de Leon A. S., Molina S. I., "Fabricación aditiva de nanocomposites semiconductores mediante estereolitografía", *Materiales Compuestos* 3(4) (2019) 49-52.
- [5] de León A. S., Molina S. I., "Influence of the degree of cure in the bulk properties of graphite nanoplatelets nanocomposites printed via stereolithography", *Polymers* 12 (2020) 1103:1-15.
- [6] Relinque J. J., de León A. S., Hernández-Saz J., García-Romero M. G., Navas-Martos F. J., Morales-Cid G., Molina S. I., "Development of surface-coated Polylactic acid / Polyhydroxyalkanoate (PLA/PHA) nanocomposites", *Polymers* 11 (2019) 400:1-12.
- [7] de León A. S., Domínguez-Calvo A., Molina S. I., "Materials with enhanced adhesive properties based on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) / thermoplastic polyurethane (TPU) blends for fused filament fabrication (FFF)", *Materials and Design* 182 (2019) 108044:1-11.
- [8] Relinque J. J., García-Romero M. G., Hernández-Saz J., Navas J., Gil-Mena A. J., Sales D. L., Navas F. J., Morales-Cid G., Aguilera D., Perrián A., Lasagni F., Molina S. I., "Influence of the additivation of graphene-like materials on the properties of polyamide for Powder Bed Fusion", *Progress in Additive Manufacturing* 3(4) (2018) 233-244.
- [9] Diaz-Egea C., Abargues R., Martínez-Pastor J. P., Sigle W., van Aken P. A., Molina S. I., "High spatial resolution mapping of individual and collective localized surface plasmon resonance modes of silver nanoparticle aggregates, correlation to optical measurements", *Nanoscale Research Letters* 10 (2015) 310:1-6.
- [10] Diaz-Egea C., Ben T., Herrera M., Hernandez-Saz J., Pedrueza E., Valdes J., Martinez-Pastor J., Attouchi F., Mahfoud Z., Stephan O., Molina S. I., "Mapping the plasmonic response of gold nanoparticles embedded in TiO<sub>2</sub> thin films", *Nanotechnology* 26 (2015) 405702:1-8.
- [11] de la Mata, M., Catalán-Gómez S., Nucciarelli F., Pau J. L., Molina S. I., "High Spatial Resolution Mapping of Localized Surface Plasmon Resonances in Single Gallium Nanoparticles", *Small* 1902920 (2019) 1-8.
- [12] Nieto D. M., Molina S. I., "Large-format fused deposition additive manufacturing: a review", *Rapid Prototyping Journal* 26(5) (2019) 793-799.
- [13] Moreno Nieto D., Casal V., Molina S. I., "Large-format polymeric pellet-based additive manufacturing for the naval industry", *Additive Manufacturing* 23 (2018) 79-85.
- [14] Moreno Nieto D., Casal V., Abad F., Molina S. I., "Big Size Additive Manufacturing: Trends and Design Approach. A Study Case for the Naval Industry", *Proceedings del NAFEMS Nordic Seminar "Exploring the Design Freedom of Additive Manufacturing through Simulation"*, 2016, p. 65-66.
- [15] Moreno Nieto D., Molina S. I., "New Trends in Furniture Design – An Iterative CAE Methodology Adapted to Big Size Additive Manufacturing", *Proceedings del NAFEMS Nordic Seminar "Exploring the Design Freedom of Additive Manufacturing through Simulation"*, 2016, p. 67-68.
- [16] Abad F., Casal V., Moreno-Nieto D., Molina S. I., "Fabricación aditiva en la construcción naval en el contexto de la Industria 4.0", *Ingeniería Naval*, Feb. 2017 (2017) 33-39.
- [17] Moreno Nieto D., Abad Fraga F., Casal López V., Corrales Estarico E., Molina S. I., "Fabricación aditiva de gran formato para la industria naval. tecnologías existentes y metodología de diseño adaptada", *Proceedings del XXI Congreso Internacional de Dirección e Ingeniería de Proyectos*, 2017, p. 809-817.
- [18] Molina S. I., Moreno Nieto D., Corrales Estarico E., Casal V., Abad F., "Oportunidades que ofrece la Fabricación Aditiva para mejorar las plataformas navales militares", *Actas del V Congreso Nacional de I+D en Defensa y Seguridad*, Ministerio de Defensa, 2018, p. 893-901.
- [19] Moreno-Sanchez D., Rodriguez J. D., Dominguez-Calvo A., Molina S. I., Corrales-Estarico E., Casal V., Abad F., "On board additive manufacturing of spare parts for the naval sector", *Proceedings de la International Conference "Marine Design 2020"*, The Royal Institution of Naval Architects, Londres, Reino Unido, 2020, 75-81.
- [20] Moreno-Sanchez D., Casal V., Molina S. I., "Desarrollo de materiales compuestos de base ASA para Fabricación Aditiva de gran formato", *Materiales Compuestos* 3 (2019) 91-94.
- [21] Moreno-Sanchez D., de la Mata M., Delgado F. J., Casal V., Molina S. I., "Development of Carbon Fiber Acrylonitrile Styrene Acrylate Composite for Large Format Additive Manufacturing", *Materials and Design* 191 (2020) 108577:1-10.
- [22] Suffo M., de la Mata M., Molina S. I., "A sugar-beet waste based thermoplastic agro-composite as substitute for raw materials", *Journal of Cleaner Production* 257 (2020) 120382:1-12.

## OPTIMIZACIÓN DE FORMULACIONES DE $ZrSiO_4$ / $ZrO_2$ PARA CONFORMADO DE PIEZAS Y RECUBRIMIENTOS POR COLAJE Y PROYECCIÓN POR PLASMA DE SUSPENSIONES

A. Alonso<sup>1</sup>, E. Rosado<sup>1</sup>, E. Cañas<sup>2</sup>, E. Sánchez<sup>2</sup>, R. Moreno<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), C/Kelsen 5, 28049 Madrid, [antonio.alonsom@estudiante.uam.es](mailto:antonio.alonsom@estudiante.uam.es)

<sup>2</sup> Instituto Universitario de Tecnología Cerámica (IUTC), Universitat Jaume I (UJI), Av. Vicent Sos Baynat, S/N, 12006, Castellón

**Resumen:** Los recubrimientos para barreras térmicas (TBCs) se fabrican por técnicas de proyección térmica con polvos cerámicos, entre los que destaca la circona tetragonal estabilizada con itria (Y-TZP), debido a sus excelentes propiedades térmicas y mecánicas. La proyección por plasma de suspensiones (PPS) es una técnica novedosa para conformar estos recubrimientos empleando suspensiones como materia prima. Para reducir el coste económico de la Y-TZP y mantener/mejorar las propiedades de los TBCs, se han estudiado diferentes formulaciones de circón y circona, utilizando un polvo de circón comercial con un tamaño medio de partícula de 1.6  $\mu\text{m}$  y dos polvos de Y-TZP con tamaños medios de partícula de 0.4  $\mu\text{m}$  (TZ-3YS) y 0.1  $\mu\text{m}$  (TZ-3YS-E). A partir de la optimización reológica de las suspensiones se conformaron piezas densas por colaje y posterior sinterización y recubrimientos por SPS, obteniéndose materiales densos y homogéneos, en especial con la utilización de TZ-3YS-E.

**Palabras clave:** Circón, Y-TZP, suspensiones, reología, colaje, PPS.

### 1.- INTRODUCCIÓN.

Una de las aplicaciones más importantes de los materiales cerámicos es la fabricación de recubrimientos resistentes al choque térmico (TBCs), aplicados en las secciones más calientes de diferentes tipos de motores como protectores contra las altas temperaturas. La técnica de proyección por plasma de suspensiones (PPS) permite fabricar estas estructuras utilizando como materia prima suspensiones de materiales cerámicos vía líquida, solucionando los problemas de formación de aglomerados y fluidez de materiales pulverulentos de tamaño de partícula fino empleados normalmente en técnicas convencionales, como la proyección por plasma atmosférico (PPA) [1]. Las suspensiones utilizadas en SPS contienen partículas micrométricas y nanométricas dispersas en una fase líquida, la cual se evapora por acción de una antorcha de plasma mientras que las partículas sinterizan formando gránulos que funden y son acelerados hacia el sustrato, sobre el que impactan y crean el recubrimiento. Estas suspensiones requieren ser homogéneas, presentar alta estabilidad coloidal y tener unas buenas propiedades reológicas, tanto una baja tixotropía como una baja viscosidad, para evitar problemas de aglomeración en la boquilla del inyector, siempre intentando maximizar el contenido en sólidos. Estas condiciones vienen determinadas por la medida de los potenciales zeta y la reología de las suspensiones [2].

La circona u óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) es el material cerámico más utilizado como materia prima en la fabricación de TBCs, siendo los policristales de circona tetragonal estabilizada con un 2.5 – 3.0 % molar de itria

(Y-TZP) la forma más común de la circona para su utilización, debido principalmente a sus excelentes propiedades mecánicas, como la alta resistencia a la flexión, su alta tenacidad a la fractura y su resistencia al desgaste en un amplio intervalo de temperaturas [3] [4]. A pesar de todas las buenas propiedades de la Y-TZP, la búsqueda de un material más abundante y barato que pueda sustituir o complementar a la propia Y-TZP es importante para reducir los costes económicos asociados a este material cerámico.

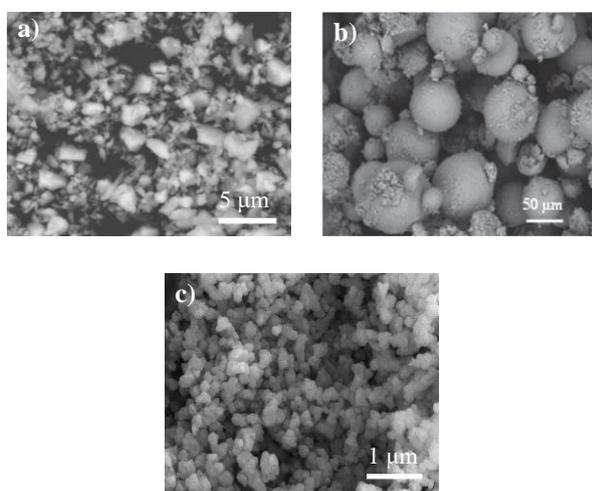
El circón o silicato de circonio ( $ZrSiO_4$ ) es un mineral compuesto por  $ZrO_2$  y  $SiO_2$  con una proporción aproximada del 67:33 % en peso respectivamente, con algunas trazas de otros elementos como hierro, hafnio, cerio o torio [5]. Este material posee ciertas propiedades que pueden complementar de forma positiva a la Y-TZP para la fabricación de TBCs, como por ejemplo la resistencia a la corrosión, la elevada estabilidad térmica y química, su alta temperatura de disociación y su refractariedad, siendo un material versátil también en otros campos debido a su elevada resistencia al choque térmico, como por ejemplo para la fabricación de vidriados o materiales electrocerámicos [6].

Previamente a la proyección por plasma de suspensiones se puede evaluar su comportamiento con técnicas más sencillas y baratas, permitiendo seleccionar las formulaciones que se deseen probar para proyección de forma anticipada, reduciendo así el coste que conlleva la propia proyección. La técnica más sencilla es el colaje en escayola, obteniendo piezas en verde a partir de las suspensiones preparadas [7,8]. Estas piezas, tras su correspondiente sinterizado, pueden servir como referencia para predecir las propiedades de

los materiales obtenidos por proyección de las propias suspensiones, permitiendo evaluar la viabilidad de la técnica SPS.

## 2.- MATERIALES Y METODOLOGÍA.

Los materiales cerámicos utilizados para la fabricación de las suspensiones son polvos comerciales de circonón y circona, cuyas microestructuras pueden observarse en la Figura 1. El circonón, suministrado por la firma Colorobbia S.A: (España) presenta un tamaño medio de partícula de 1.6  $\mu\text{m}$ , una superficie específica de 7.9  $\text{m}^2/\text{g}$  y una densidad de 4.46  $\text{g}/\text{cm}^3$ . La circona, suministrada por la firma Tosoh (Japón), se encuentra en fase tetragonal estabilizada parcialmente con un 3 % molar de itria. Concretamente, se han utilizado dos polvos con distribuciones de tamaño de partícula diferentes, una con tamaño medio de partícula de 0.4  $\mu\text{m}$  (TZ-3YS) y otra de 100 nm (TZ-3YS-E), teniendo ambas una superficie específica de 6.7  $\text{m}^2/\text{g}$  y una densidad de 6.05  $\text{g}/\text{cm}^3$ . El defloculante utilizado para conseguir la estabilización de las suspensiones es una sal amónica de ácido poliácrico (Duramax D3005, Rohm and Hass, EE.UU.), suministrado como disolución acuosa con un contenido en materia activa del 35 % en peso. A partir de estos materiales y utilizando agua desionizada como fase continua, se han preparado suspensiones al 30 % en volumen de sólidos con proporciones al 90:10 y 80:20 %vol. de circonón y circona, tanto para la TZ-3YS como para la TZ-3YS-E. En todos los casos se ha adicionado la cantidad de defloculante necesaria para alcanzar la máxima dispersión de cada polvo.



**Figura 1.** Micrografías de los polvos comerciales utilizados como materias primas: circonón (a), circona TZ-3YS (b) y circona TZ-3YS-E (c).

Se ha realizado un estudio reológico de las diferentes suspensiones preparadas, registrando las distintas curvas de flujo mediante un reómetro MARS (HAAKE, Thermo Scientific, Alemania) con sensor DC60/2°, a una temperatura constante de 25 °C y una velocidad de cizalla controlada (de 0  $\text{s}^{-1}$  a 1000  $\text{s}^{-1}$  en 300 s manteniendo la máxima velocidad de cizalla durante 60 s y, de 1000  $\text{s}^{-1}$  a 0  $\text{s}^{-1}$  en 300 s). La optimización de las suspensiones se ha llevado a cabo mediante sonicación

por ultrasonidos hasta la máxima mejora de sus propiedades reológicas utilizando una sonda de ultrasonidos (UP400S, dr. Hielscher, Alemania) para dicho proceso.

Por un lado, las suspensiones optimizadas tras la sonicación se han utilizado para la fabricación de piezas sólidas compactas a través del colaje en moldes permeables de forma cilíndrica, permitiendo así la eliminación del agua por capilaridad y produciendo la contracción de las piezas. Con esta técnica de conformado coloidal se consiguen piezas en verde listas para ser sometidas a un proceso de sinterización isothermal, el cual se realiza a distintas temperaturas para determinar la temperatura óptima para alcanzar la mayor densidad del material.

Además, la morfología y estructura de las piezas densificadas se observó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio electrónico de emisión de campo MEB-EC Hitachi S-4700 type-I (Japón). Las densidades relativas se han obtenido por inmersión en agua, considerando los valores de 4.62  $\text{g}/\text{cm}^3$  y 4.78  $\text{g}/\text{cm}^3$  como los valores de densidad teórica para los materiales con relaciones en volumen de circonón/ circona de 90:10 y 80:20, respectivamente.

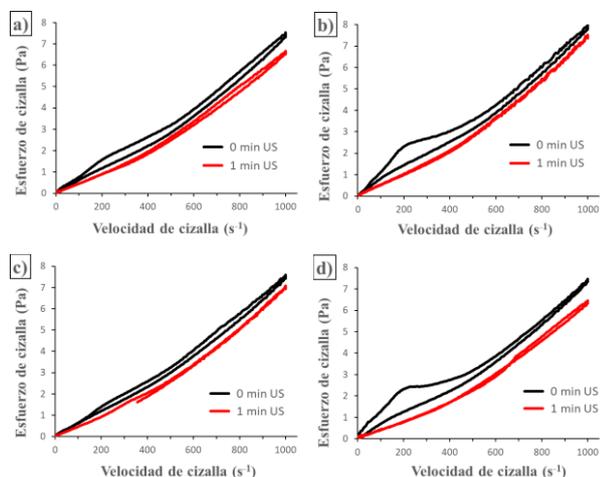
Por otro lado, se han realizado ensayos de proyección por SPS empleando las suspensiones con TZ-3YS preparadas a un contenido en sólidos del 10 %vol. como material de aporte para SPS, utilizando una antorcha de plasma monocátodo (F4-MB, Oerlikon Metco, Suiza) acoplada a un robot industrial (IRB 1400, ABB, Suiza), con el objetivo de evaluar la microestructura del recubrimiento obtenido y determinar la viabilidad del uso de estas suspensiones en esta técnica de proyección. Para la deposición de los recubrimientos, se ha empleado una serie de condiciones de proyección estándar [2].

## 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El estudio del comportamiento reológico de las suspensiones preparadas se realizó a partir de las curvas de flujo representadas en la Figura 2, donde constan los resultados obtenidos a 0 minutos de aplicación de ultrasonidos, es decir, recién preparadas, y tras un minuto de sonicación, cuando se consigue en todos los casos la máxima mejora de sus propiedades reológicas. Esta optimización permite obtener suspensiones estables con tixotropías apenas apreciables en comparación a las iniciales y unos menores esfuerzos de cizalla que corresponden con una disminución de la viscosidad del fluido. Desde un punto de vista económico, la aplicación de solo un minuto de sonicación implica una importante reducción de costes en caso de que se llegue a aplicar a nivel industrial, donde el consumo de electricidad para procesos de sonicación puede llegar a ser muy costoso.

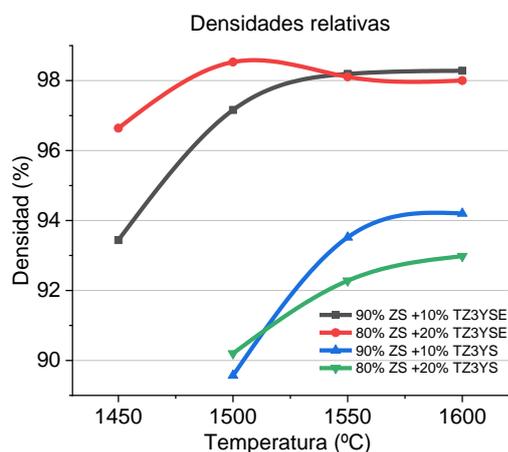
Comparando las suspensiones a cero minutos de sonicación con un 90 %vol. de circonón con las de un 80 %vol. se puede observar la dependencia de la cantidad de circona con el mayor o menor grado de tixotropía,

indicando cómo un incremento en la cantidad de circona puede producir un aumento en la tixotropía, la cual se puede reducir en estos casos con un minuto de sonicación. Por otra parte, se pueden observar esfuerzos de cizalla muy parecidos en todos los casos, incluso en las suspensiones con diferente tipo de circona, indicando que las viscosidades de las suspensiones vienen determinadas principalmente por el circón.



**Figura 2.** Curvas de flujo de las suspensiones al 30 % vol. de sólidos con proporciones en volumen de circón y TZ-3YS-E al 90:10 (a) y 80:20 (b) respectivamente y de circón y TZ-3YS al 90:10 (c) y 80:20 (d) respectivamente, a 0 y 1 minuto de aplicación de ultrasonidos en todos los casos.

Las densidades obtenidas tras la fabricación de las piezas y su posterior sinterización se representan en la Figura 3.

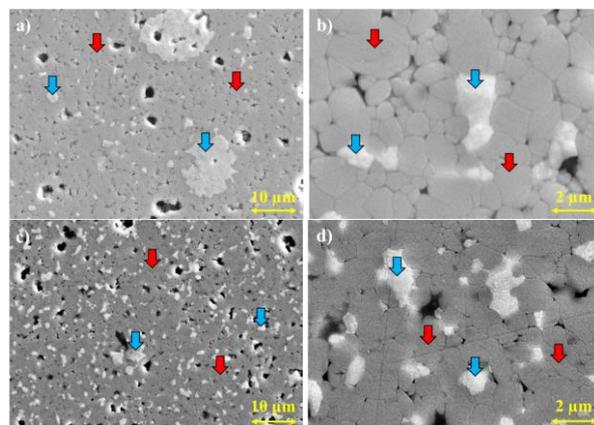


**Figura 3.** Densidades relativas en función de las densidades teóricas de las piezas conformadas a diferentes temperaturas de sinterización. (ZS: circón)

Las piezas que contienen TZ-3YS-E alcanzan una temperatura óptima de sinterización de entre 1500 y 1550 °C, donde se consiguen unos máximos de densidad en torno al 98 %, mientras que la temperatura óptima de sinterización de las piezas que contienen TZ-3YS se encuentra entre 1550 y 1600 °C, alcanzando densidades del 94 % para la formulación al 90:10 y del 93 % para la formulación al 80:20. Estas densidades indican que,

para una misma temperatura, las piezas fabricadas a partir de las suspensiones con circón y TZ-3YS-E permiten obtener materiales más densos en comparación a los obtenidos a partir de circón y TZ-3YS, además de obtener una densidad bastante aceptable para estos materiales.

Las microestructuras obtenidas para los diferentes materiales se pueden observar mediante las micrografías tomadas por MEB de las distintas piezas sinterizadas en cada caso (aquellas sinterizadas a 1600°C para composiciones con TZ-3YS y a 1500°C de las piezas con TZ-3YS-E), mostrándose todas ellas en la Figura 4.

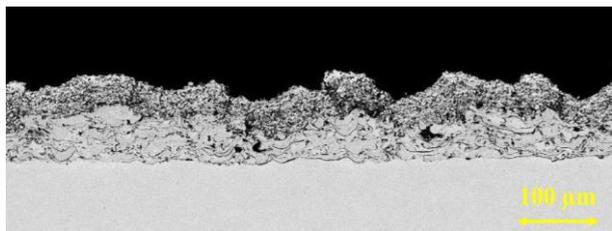


**Figura 4.** Micrografías de las estructuras de las piezas sinterizadas a 1600 °C de circón y TZ-3YS (a y b) y a 1500 °C de circón y TZ-3YS-E (c y d) con proporciones al 80:20 % vol. respectivamente en ambos casos.

La microestructura de las piezas que contienen TZ-3YS permite observar con claridad los bordes de grano del circón (flechas rojas) de color grisáceo, dando lugar a poros formados entre estos granos. La circona (flechas azules), de color blanco y en menor cantidad, ocupa alguno de los poros formados por los granos del circón pero, como puede observarse en las micrografías a menores aumentos (Figura 4, a y c), la presencia de aglomerados indica su mala dispersión en la microestructura, resultando en una menor densidad del material. En la microestructura de las piezas que contienen TZ-3YS-E no se diferencian con claridad los bordes de grano del circón (flechas rojas), ni los poros formados entre dichos granos, ya que en este caso la circona (flechas azules) se encuentra mucho más dispersa que en el caso anterior (no hay aglomerados), ocupando los posibles poros formados por los granos del circón. En ambos casos se pueden observar poros de gran tamaño, formados posiblemente por arranque de los granos de circona durante el proceso de pulido, necesario para la preparación de la muestra. Estos resultados pueden indicar unas mejores prestaciones, tanto térmicas, como mecánicas de los materiales que contienen TZ-3YS-E con respecto a los que contienen TZ-3YS.

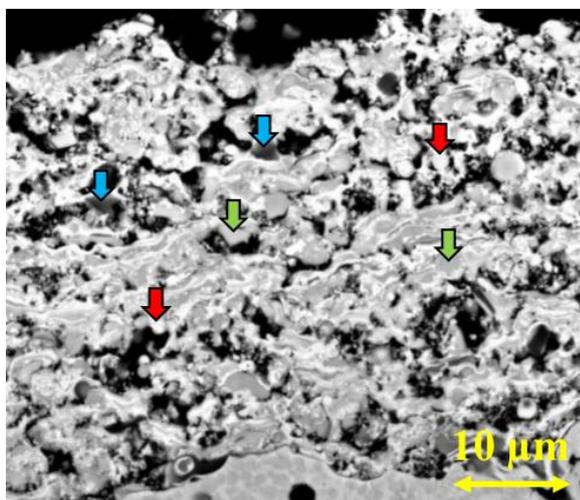
Asimismo, el recubrimiento obtenido por PPS de una de las suspensiones preparadas (80:20 % vol.) se muestra en la Figura 5. En ella se observa la microestructura conocida como “de dos zonas”, en la que hay presencia

de regiones de partículas infundidas o resolidificadas rodeadas de una matriz de material fundido. Como se puede comprobar en la bibliografía sobre recubrimientos por SPS, esta microestructura es común en la deposición de suspensiones cerámicas con partículas de tamaño superior a 1 micra como es el caso del circonón, mayoritario en estas formulaciones. Se obtienen espesores de entre 40 y 45 micrómetros firmemente adheridos a la capa de anclaje, que podría aumentarse incrementando el número de pasadas de la antorcha.



**Figura 5.** Micrografía del recubrimiento obtenido por proyección por plasma de la suspensión con proporción al 80:20 % vol. de circonón y TZ-3YS respectivamente.

La microestructura del recubrimiento se observa con más detalle en la Figura 6, donde se pueden diferenciar zonas grisáceas correspondientes al circonón (flechas verdes), fases blanquecinas, tanto de la TZ-3YS de partida como de la circona que resulta de la descomposición parcial del circonón (flechas rojas) y, granos oscuros que indican la presencia de sílice amorfa (flechas azules), resultante también de dicha descomposición.



**Figura 6.** Micrografía a mayor aumento del recubrimiento con proporciones al 80:20 % peso de circonón y TZ-3YS respectivamente.

#### 4.- CONCLUSIONES.

Se han optimizado las propiedades reológicas de suspensiones de mezclas circonón-circona preparadas a un contenido total en sólidos del 30 % en volumen, con la aplicación de 1 min de ultrasonidos.

Las densidades finales obtenidas en las piezas coladas y sinterizadas son mayores para los materiales compuestos de circonón y TZ-3YS-E, alcanzando densidades relativas en torno al 98 % entre 1500 y 1550°C en ambas formulaciones (90:10 y 80:20). Estas densidades son muy superiores a las obtenidas cuando se utiliza el otro tipo de circona (TZ-3YS). Las microestructuras observadas al microscopio corroboran estos resultados, obteniendo una microestructura para el material que contiene TZ-3YS-E mucho más homogéneo, donde la circona está bien dispersa, sin aglomerados y con baja porosidad.

Los recubrimientos producidos mediante PPS demuestran que la utilización de estas mezclas es viable para la técnica, obteniendo materiales con microestructuras homogéneas y con buena adherencia, similares a los obtenidos tradicionalmente para recubrimientos de Y-TZP.

Estos resultados implican que, a falta de una caracterización térmica de las muestras (pieza y recubrimiento), el material propuesto para la sustitución o, en este caso, la complementación a la Y-TZP, es aceptable y puede suponer una mejora de propiedades con respecto a materiales únicamente de Y-TZP, abaratando los costes de fabricación.

#### 5. AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos RTI2018-099033-B-C31 y C33 (MCIU/AEI/FEDER, UE).

#### 6.- REFERENCIAS.

- [1] W. Fan, Y. Bai, "Review of suspensions and solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings", *Ceram. Int.* 42 (2016) 14299-14312.
- [2] E. Cañas Recacha, "Deposición de recubrimientos bioactivos mediante proyección térmica por plasma a partir de distintos materiales de aporte, (Tesis Doctoral)", Escuela de doctorado de la Universitat Jaume I. Universitat Jaume I Castellón de la Plana. Enero 2021.
- [3] X. Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, "Ceramic materials for thermal barrier coatings", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 1-10.
- [4] A. J. Villavieja, "Circona estabilizada con itria: Obtención y caracterización (Tesis Doctoral)", Escuela técnica superior de ingeniería industrial. Universidad de Málaga. Octubre 2015.
- [5] P. Chráska, K. Neufuss, H. Herman, "Plasma Spraying of Zircon", *J. Thermal Spray Technol.* 6(4), (1997), 445-448.
- [6] A. Kaiser, M. Lobert, R. Telle, "Thermal stability of zircon ( $ZrSiO_4$ )", *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2199-2211.
- [7] R. Moreno, J.S. Moya, J. Requena, "Slip casting of zircon", *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 127-128.
- [8] G. Suárez, S. Acevedo, N.M. Rendtorff, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, "Colloidal processing, sintering and mechanical properties of zircon ( $ZrSiO_4$ )", *Ceram. Int.* 41 (2015) 1015-1021.

## COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE SUSPENSIONES ACUOSAS DE CARBOXIMETILCELULOSA - NANOPLAQUETAS DE GRAFENO

*Arisbel Cerpa-Naranjo<sup>1</sup>, Enrique Durango Lorente<sup>1</sup>, Lourdes Rodríguez Mayor<sup>1</sup>, Javier Pérez Piñeiro<sup>1</sup>, Isabel Lado Touriño<sup>1</sup>, M. L. Rojas Cervantes<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Universidad Europea de Madrid, Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid, [ARISBEL.CERPA@universidadeuropea.es](mailto:ARISBEL.CERPA@universidadeuropea.es)

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias, UNED, Paseo Senda del Rey 9, Madrid, 28040 Madrid

**Resumen:** En el presente trabajo se estudia el comportamiento reológico de suspensiones acuosas de carboximetilcelulosa en presencia de nanoplaquetas de grafeno (CMC/GNP) a diferentes concentraciones, comprendidas entre 0,005 y 0,2% en peso de sólidos y a temperatura constante, 25 °C. En el estudio se llevaron a cabo dos tipos de ensayos: rotacional y oscilatorio. Se determinaron las curvas de flujo, los parámetros reológicos y las propiedades viscoelásticas de las suspensiones preparadas. Los resultados obtenidos permiten concluir que las suspensiones estudiadas muestran un comportamiento no newtoniano típico de un fluido pseudoplástico, para todas las concentraciones estudiadas. Los resultados experimentales se han ajustado adecuadamente al modelo reológico de Ostwald de Waele. Las muestras presentan un comportamiento viscoelástico y en los ensayos oscilatorios realizados se pudo apreciar que predomina la componente viscosa ( $G''$ ) sobre la elástica ( $G'$ ).

**Palabras clave:** Reología, propiedades viscoelásticas, carboximetilcelulosa, nanoplaquetas de grafeno, materiales nanocarbonados.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas basadas en carbono, al ser añadidas como fase secundaria, mejoran las propiedades de los materiales que actúan como matriz. En los últimos años la comunidad científica ha incrementado el interés por las mismas, debido a sus posibles aplicaciones en diferentes campos: electrónica, biomedicina, energía, medioambiente y otras. Sin embargo, al ser tan novedosas, hay poco conocimiento sobre sus efectos en la reología y en las propiedades viscoelásticas de las suspensiones.

Actualmente, la carboximetilcelulosa (CMC) se emplea como producto espesante y estabilizante, producto de relleno y emulsificante, y en la formulación de fibra dietética. Destaca el uso de sus disoluciones en forma de geles en cirugías de corazón, torácicas y de córnea [1]. La comunidad científica se ha interesado en el estudio de suspensiones de CMC en presencia de diferentes tipos de nanopartículas debido a la mejora que estas pueden proporcionar en sus propiedades al combinar estos materiales [2-4]. La CMC es un biopolímero lineal soluble en agua y un derivado semisintético de la celulosa que se produce por sustitución parcial de los grupos 2, 3, 6-hidroxilo de la celulosa por grupos carboximetilo [5]. Cabe destacar su carácter higroscópico, la alta viscosidad de las disoluciones diluidas de las que puede formar parte, su inocuidad y su excelente comportamiento como coloide protector y adhesivo. Se trata de uno de los éteres más importantes derivados de la celulosa [6], cuyas propiedades la hacen ideal para una amplia variedad de aplicaciones industriales [2-4]. Además, es de bajo costo, ecológico,

no tóxico, modificable y biodegradable y tiene una alta estabilidad al cizallamiento [7].

Las nanoplaquetas de grafeno (GNP) son nanopartículas formadas por entre cinco y diez láminas de grafeno. El número de láminas afecta directamente a sus propiedades. Su estructura le brinda una serie de propiedades difíciles de encontrar en otros materiales convencionales, como la elasticidad, la tenacidad y la resistencia [8]. Al añadir nanopartículas basadas en carbono, es necesario asegurar su estabilidad y una dispersión eficaz en la matriz, que suele llevarse a cabo por vía líquida, lo que puede conllevar importantes alteraciones en las propiedades de flujo de la suspensión.

Un fluido se define como una sustancia que se deforma continuamente bajo la aplicación de esfuerzos cortantes. Existen tres tipos de fluidos según su respuesta a este esfuerzo: newtonianos, no newtonianos y viscoelásticos.

La viscosidad es una medida de la resistencia que ejerce un fluido ante una deformación tangencial. En otras palabras, esta magnitud determina la velocidad con la que se deforma un fluido cuando este es sometido a un esfuerzo. Esta resistencia para fluir se genera a partir del rozamiento entre las moléculas. Por tanto, la viscosidad está muy condicionada por la estructura del material, ya que cuanto más ordenada esté, más difícil será romperla y deformarla, luego mayor será su viscosidad.

En el ensayo rotacional, se obtiene la curva de flujo (esfuerzo de cizalla o esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad [ $s^{-1}$ ]) y, teniendo en cuenta la forma de la curva, se asigna el tipo de comportamiento que tiene el

fluido, que puede ser newtoniano, en donde el esfuerzo es función del gradiente de velocidad como muestra la ecuación (1), o no newtoniano, en los que la función no es directa, sino exponencial e incluye comportamientos fluidificantes y espesantes.

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

siendo,  $\mu$ : viscosidad dinámica [Pa·s],  $\tau$ : esfuerzo de cizalla o esfuerzo cortante [Pa] y  $\dot{\gamma}$ : gradiente de velocidad [ $s^{-1}$ ].

Existen varios modelos reológicos para ajustar el comportamiento reológico de un fluido. Uno de los más conocidos es el de Ostwald de Waele, según el cual la concavidad de la curva depende de si  $n > 1$  (dilatante) o  $n < 1$  (pseudoplástico).

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

El ensayo oscilatorio se realiza mediante un barrido de esfuerzo y un barrido de frecuencia. En este tipo de ensayo, se busca estudiar la respuesta viscoelástica del material. Durante el ensayo, se aplican pequeñas deformaciones sinusoidales y se mide la respuesta del material en términos del módulo elástico ( $G'$ ) y del módulo viscoso ( $G''$ ) [9]. El módulo de almacenamiento o módulo elástico,  $G'$ , se asocia con la energía potencial elástica que el material almacena durante la deformación. El módulo de pérdidas o módulo viscoso,  $G''$ , está asociado con la energía potencial elástica que el material disipa.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

La carboximetilcelulosa (CMC) cuya fórmula es  $R_nOCH_2 - COOH$ , ha sido adquirida de Sigma Aldrich. Posee una densidad de 0,7-0,9 kg/L, una solubilidad de 20 mg/mL y su temperatura de descomposición es de 294 °C.

Las nanoplaquetas de grafeno (GNP) utilizadas en este estudio se encuentran ligeramente oxidadas (2%) y presentan alrededor de 5 capas de espesor y una superficie específica de 101 m<sup>2</sup>/g. Han sido adquiridas en NanoInnova Technologies SL y han sido sintetizadas usando la técnica de deposición química en fase vapor (CVD) y su forma y tamaño se ha determinado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Los experimentos fueron realizados utilizando el microscopio JEOL JSM 6335F operando a 200 kV.

Se prepararon suspensiones acuosas de CMC al 4% en peso. Para ello se pesaron 1,6 mg de CMC que fueron añadidos a 40 mL de agua destilada, según estudios anteriores [1]. Posteriormente, se añadieron 0,08; 0,04 y 0,002 g de GNP para obtener las suspensiones a las concentraciones de 0,005%; 0,1% y 0,2% en peso, respectivamente. Cada suspensión preparada se mantuvo durante 1 hora a 1600 rpm en una placa agitadora y, posteriormente, 1 hora en baño de ultrasonidos.

Una vez preparadas las muestras, se realizó la caracterización reológica, mediante los ensayos rotacional y oscilatorio.

Para la caracterización de las propiedades reológicas de las suspensiones, se utilizó un reómetro rotacional (RheoStress 6000, Thermo Haake, Alemania) mediante el sistema de doble cono-placa (Doppelkegel DC60/2°C Ti L) de 60 mm de diámetro y ángulo de cono 2°. Todos los ensayos fueron realizados a temperatura de 25 °C.

Se realizaron dos tipos de ensayos: rotacional y oscilatorio. El ensayo rotacional se realizó con vistas a obtener la curva de flujo características de la muestra a estudiar, en un ciclo de velocidad controlado (CR), el cual consta de tres etapas. Primero, se realiza un aumento del gradiente de velocidad de 0 a 1000 s<sup>-1</sup> en 300 s, luego se mantiene la velocidad constante a 1000 s<sup>-1</sup> durante 60 s y, por último, se disminuye la velocidad desde 1000 s<sup>-1</sup> a 0 s<sup>-1</sup> en 300 s.

En el estudio del comportamiento oscilatorio, se realizaron dos tipos de barrido: esfuerzo y frecuencia. Para el barrido de esfuerzo, es preciso configurar una serie de parámetros, como son frecuencia del movimiento oscilatorio, esfuerzo inicial y esfuerzo final. En los ensayos realizados, se ha seleccionado: frecuencia = 1 Hz, esfuerzo inicial = 0,01 Pa y esfuerzo final = 10 Pa.

En el caso del ensayo de barrido de frecuencia es necesario configurar varios parámetros, que son esfuerzo, frecuencia inicial y frecuencia final. El valor del esfuerzo debe encontrarse en la zona viscoelástica lineal (LVR); en nuestro caso se ha seleccionado el valor límite de la zona LVR, obtenido en el barrido de esfuerzos. Como frecuencia inicial se ha seleccionado 10 Hz y como frecuencia final 0,01 Hz.

De este análisis se obtienen dos gráficas: 1) variación de los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ); 2) variación de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) dentro del intervalo de esfuerzo o frecuencia en función del ensayo realizado.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

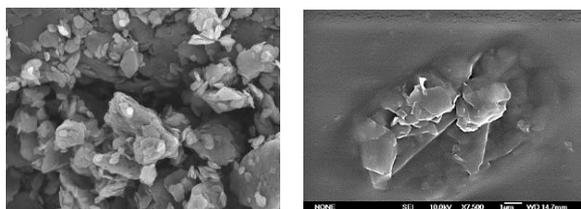
En la Figura 1 se muestra una imagen de las suspensiones CMC/GNP preparadas y una micrografía por SEM de la muestra GNP con diferentes tamaños que pueden llegar al orden de las 30  $\mu$ m, así como de la suspensión CMC/GNP que se muestra agregadas y superpuestas rodeadas por una capa difusa.

De las determinaciones reológicas se obtuvieron las curvas de flujo y las curvas de viscosidad en función del gradiente de velocidad para cada una de las suspensiones preparadas. Inicialmente, se analizó la suspensión acuosa de CMC al 4% en peso en ausencia de nanomaterial y posteriormente en presencia de nanopartículas.

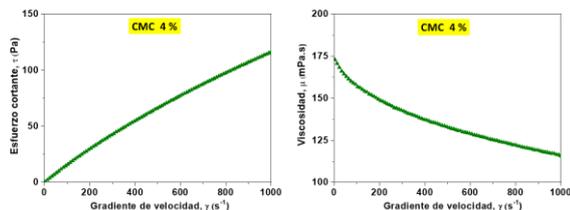
En la Figura 2 se muestra la curva de flujo de la CMC (esfuerzo cortante vs gradiente de velocidad), así como

la curva de velocidad obtenida, en ausencia de nanomaterial.

Como se puede observar, las curvas de flujo y de viscosidad obtenidas corresponden a las de un fluido pseudoplástico, ya que los valores de viscosidad disminuyen a medida que aumenta el gradiente de velocidad. Los valores de viscosidad obtenidos para la suspensión acuosa de CMC al 4% en peso en ausencia de nanomaterial son de 133 y 116 mPa·s a gradientes de velocidad de 500 s<sup>-1</sup> y 1000 s<sup>-1</sup>. Valores similares se obtuvieron en un trabajo previo realizado por el grupo [1] lo cual indica que la CMC puede alterar sus propiedades con el tiempo.



**Figura 1.** Imagen de las suspensiones preparadas y microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de GNP y CMC/GNP.

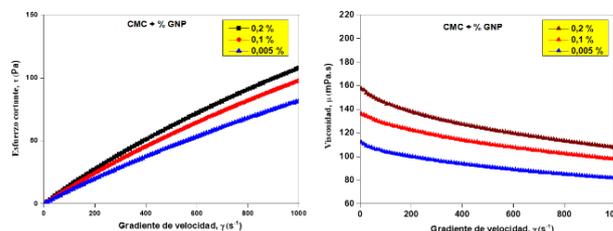


**Figura 2.** Curva de flujo y curva de viscosidad para una disolución de CMC 4 % en peso en ausencia de nanomaterial.

En la Figura 3 se muestran las curvas de viscosidad en función del gradiente de velocidad, para cada una de las suspensiones de CMC a diferentes concentraciones de GNP (0,005; 0,1 y 0,2% en peso). Se puede apreciar que el fluido mantiene el comportamiento pseudoplástico, ya que la viscosidad disminuye con el gradiente de velocidad para las distintas concentraciones estudiadas.

Además, se puede observar en la Tabla 1 que los valores de viscosidad aumentan con la concentración de GNP a diferentes gradientes de velocidad, con valores de 81, 98 y 107 mPa·s para las suspensiones de 0,005; 0,1 y 0,2 % en peso a un gradiente de velocidad de 1000 s<sup>-1</sup>, indicando que la estructura presenta más resistencia a fluir cuando se aplica el esfuerzo cortante o de cizalla

debido a un aumento de la masa de partículas presente que conllevan a un aumento de las fuerzas que se oponen al movimiento del fluido. En cambio, los valores de viscosidad disminuyen a medida que aumenta el gradiente de velocidad.



**Figura 3.** Curva de flujo y curva de viscosidad dinámica de la suspensión de CMC a diferentes concentraciones de GNP en el rango de concentraciones de 0,005-0,02 % en peso de GNP.

**Tabla 1.** Viscosidad de las suspensiones acuosas de CMC en presencia de GNP a diferentes concentraciones de (NP) para gradientes de velocidad de 500 y 1000 s<sup>-1</sup> y 25 °C.

Concentración suspensión CMC/GNP	Viscosidad dinámica (μ) (mPa·s)	
	$\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$
0,005	89	81
0,1	107	98
0,2	123	107

En la Tabla 2 se muestran los valores de k, n y del coeficiente de determinación, r<sup>2</sup>, para las suspensiones estudiadas, según la ecuación (3) de ajuste:

$$\ln(\tau) = \ln(k) + n \ln(\dot{\gamma}) \quad (3)$$

El valor del índice de flujo n obtenido, en todos los casos, es inferior a la unidad, lo que confirma el comportamiento pseudoplástico de las suspensiones.

**Tabla 2.** Parámetros reológicos del modelo de Ostwald de Waele, para las distintas concentraciones de las suspensiones de CMC/GNP (% en peso).

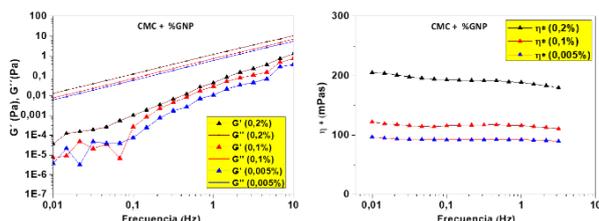
Concentración suspensión CMC/GNP	k	n	r <sup>2</sup>
0,005	0,84	0,92	0,998
0,1	0,74	0,91	0,990
0,2	0,67	0,90	0,999

Por otro lado, se realizaron ensayos reológicos oscilatorios de barrido de esfuerzo y de frecuencia para evaluar los módulos elásticos (G') y viscoso (G''), así como determinar los valores de viscosidad compleja (η\*).

En las Figura 4 se puede apreciar que predomina la componente viscosa sobre la elástica ( $G'' > G'$ ). El valor de  $G''$  está comprendido entre 0,005-10 Pa, mientras que el valor de  $G'$  está comprendido entre  $3,5 \cdot 10^{-6}$ -1,2 Pa. Se puede observar que el módulo elástico aumenta con la concentración de nanopartículas. Esto indica que a medida que aumenta la concentración la energía potencial elástica que el material almacena durante la deformación es mayor. En cambio, el módulo viscoso varía poco con la concentración, indicando que la energía potencial elástica que el material disipa es menor a medida que la concentración aumenta.

Por tanto, se puede concluir que el contenido de nanopartículas en la suspensión sólo afecta a la componente elástica y no a la viscosa. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores con otros tipos de nanomateriales [1]. Además, la diferencia entre las componentes elástica y viscosa es menor en la suspensión al 0,2% de nanoplaquetas de grafeno, comparada con el resto de las concentraciones.

El módulo elástico y viscoso aumentan a medida que aumenta la frecuencia angular. Cuanto mayor es la concentración de nanopartículas, mayores serán estos módulos. El valor de viscosidad compleja  $\eta^*$ , aumenta a medida que aumenta la concentración de la suspensión y se mantiene prácticamente constante con la frecuencia.



**Figura 4.** Variación de los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) y viscosidad compleja dentro del intervalo de frecuencia, para las concentraciones de 0,2%; 0,1% y 0,005% de nanopartículas GNP.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos, tanto en las curvas de flujo, como en los ensayos oscilatorios, permiten afirmar que las suspensiones estudiadas presentan un comportamiento pseudoplástico, propio de los fluidos no newtonianos y descritos por la Ley de potencia, con  $n < 1$ .

Los valores de viscosidad dinámica aumentan con la concentración de nanoplaquetas de grafeno y los valores obtenidos se encuentran en el rango 81-107 mPa·s para el rango de concentraciones entre 0,005 y 0,02% en peso y gradiente de velocidad  $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$ , mientras que los valores de viscosidad obtenidos para la suspensión acuosa de CMC al 4% en peso, en ausencia de GNP al mismo valor de gradiente de velocidad de  $1000 \text{ s}^{-1}$  es de 116 mPa·s, indicando que la presencia de GNP produce una disminución de la viscosidad, mientras que el

incremento de la concentración de GNP aumenta la viscosidad. Los valores de viscosidad de las suspensiones estudiadas, en el rango de concentraciones 0,005-0,2% en peso de GNP, se encuentran entre 89-123 mPa·s y 81-107 mPa·s a  $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$  y  $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. En todos los ensayos oscilatorios se muestra que prevalece la componente viscosa ( $G''$ ) sobre la elástica ( $G'$ ), por lo que el comportamiento viscoelástico está dominado por la componente viscosa.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Agradecer a la UEM por hacer factible que este trabajo de investigación se llevara a cabo mediante la financiación del proyecto interno 2016/UEM17.

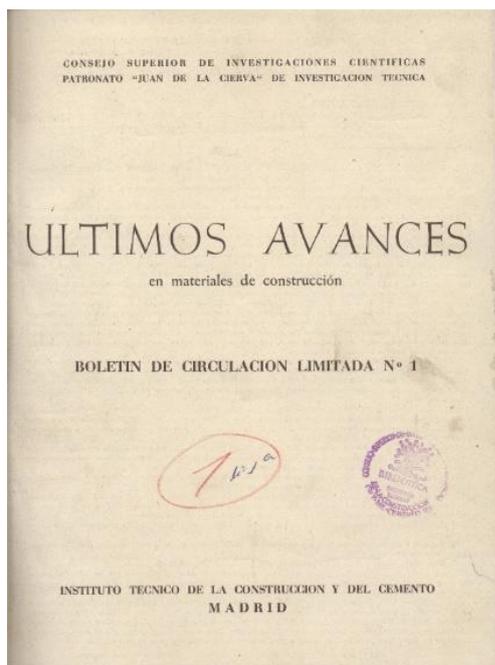
#### 6. REFERENCIAS

- [1] A. Díaz-Alejo Campos, A. Cerpa, M. L. Rodríguez, J. L. Valverde. Estudio reológico de carboximetilcelulosa en presencia de nanomateriales. *Material-ES*. 2 (2) 2018 pp. 22-25.
- [2] Z.-M. Huang, X.-Y. Liu, W.-G. Wu, Y.-Q. Li, and H. Wang, "Highly elastic and conductive graphene/carboxymethylcellulose aerogels for flexible strain-sensing materials," *Journal of Materials Science*, vol. 52, no. 20, pp. 12540-12552, 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1374-1.
- [3] C. Wan and J. Li, "Graphene oxide/cellulose aerogels nanocomposite: Preparation, pyrolysis, and application for electromagnetic interference shielding," *Carbohydr Polym*, vol. 150, pp. 172-9, Oct 5 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.05.051.
- [4] S. T. Nguyen, H. T. Nguyen, A. Rinaldi, N. P. V. Nguyen, Z. Fan, and H. M. Duong, "Morphology control and thermal stability of binderless-graphene aerogels from graphite for energy storage applications," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 414, pp. 352-358, 2012, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.08.048.
- [5] C. Wu, X. Huang, X. Wu, R. Qian, and P. Jiang, "Mechanically flexible and multifunctional polymer-based graphene foams for elastic conductors and oil-water separators," *Adv Mater*, vol. 25, no. 39, pp. 5658-62, Oct 18, 2013, doi: 10.1002/adma.201302406.
- [6] PremierHerald, "Global Carboxymethyl Cellulose (CMC) Production Market Share, Revenue, and Average Price by Manufacturers Shared in a Latest Research Report | Premier Herald," ed, 2019.
- [7] Q. Lin, M. Gao, J. Chang, and H. Ma, "Adsorption properties of crosslinking carboxymethyl cellulose grafting dimethyldiallylammonium chloride for cationic and anionic dyes," *Carbohydr Polym*, vol. 151, pp. 283-294, Oct 20 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.05.064.
- [8] Y. Li, J. Zhu, S. Wei, J. Ryu, L. Sun, and Z. Guo, "Poly(propylene)/Graphene Nanoplatelet Nanocomposites: Melt Rheological Behavior and Thermal, Electrical, and Electronic Properties," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 212, no. 18, pp. 1951-1959, 2011, doi: 10.1002/macp.201100263.
- [9] F. D. Giudice and A. Q. Shen, "Shear rheology of graphene oxide dispersions Shear rheology of graphene oxide dispersions," no. May, 2017, doi: 10.1016/j.coche.2017.04.003.

**LA REVISTA “MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN” CELEBRA SU 70 ANIVERSARIO****M.M.Alonso<sup>1</sup>, F.Puertas<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” CSIC (Madrid, España),  
[mmalonso@ietcc.csic.es](mailto:mmalonso@ietcc.csic.es)**Resumen:** En esta reseña se informa de la celebración del 70 aniversario de la Revista Materiales de Construcción, pionera y referente entre los investigadores, técnicos y científicos de los materiales de construcción.**Palabras clave:** Materiales de Construcción, Revista científica.**1. EXTENSIÓN.**

Este año 2021, la Revista Materiales de Construcción, editada en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja del CSIC, revista científica internacional del campo de la ciencia de los materiales de construcción, celebra su 70 aniversario. Setenta años que son el fruto del esfuerzo y del entusiasmo de muchas personas que han trabajado tanto desde la Dirección como desde los Comités Editoriales, del apoyo editorial del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja y, como no, de la dedicación de los autores, revisores científicos y lingüísticos de los artículos. Setenta años en los que, a través de diferentes etapas, con diferentes cambios en cada una de ellas, se ha pasado de una publicación en papel y en español, a una revista electrónica, open access y en inglés [1, 2]. Setenta años en los que día a día hemos ido creciendo en visibilidad, internacionalización y en criterios de calidad.

Porque setenta años han dado para mucho, desde estas líneas, tanto la Prof. Francisca Puertas, Directora Honorífica de Materiales de Construcción y Directora de la misma durante más de 20 años, como la Dra. Mar Alonso, actual Directora de la revista, animamos a todos los miembros de SOCIEMAT y especialistas en materiales de España a que compartáis con nosotros esta celebración. Queremos además agradecer a SOCIEMAT y a la Revista Material-ES la oportunidad que nos brinda para este otoño 2021 de presentar una retrospectiva de nuestra dilatada trayectoria. Os esperamos.

**Figura 1.** Primera portada de la Revista (1951).**Figura 2.** Portada actual de la Revista (2021).**9.- REFERENCIAS.**

- [1] Calleja, J., “Fiftieth anniversary of the journal “Últimos Avances en Materiales de Construcción”, Mater. Construcc. 2001, 51(263-264). <https://doi.org/10.3989/mc.2001.v51.i263-264.349>
- [2] Puertas, F., Alonso, M. “Materiales de Construcción: Paths tread paths new”. Mater. Construcc. 2014, 64(313)

# NORMAS DE PRESENTACION DE LA REVISTA “MATERIAL-ES”

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

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

<sup>2</sup>Centro y dirección 2

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

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

## 1. EXTENSIÓN.

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

## 2. FORMATO GENERAL.

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

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

## 3. TITULO.

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

## 4.- AUTORES.

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

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

## 5.- RESUMEN.

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

## 6.- ENCABEZADOS.

Los encabezamientos de los distintos apartados se 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. Pérez<sup>1</sup>, M. Martínez<sup>1</sup>, J. López<sup>2</sup>

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.