CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO
Informe Científico[1]

PERIODO [2]: 2011

Legajo Nº:

1. **DATOS PERSONALES**

APELLIDO: Rendtorff Birrer

NOMBRES: Nicolás Maximiliamno

Dirección Particular: Calle: Nº:

Localidad: Ranelagh CP: 1886 Tel:

Dirección electrónica (donde desea recibir información): rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar

2. **TEMA DE INVESTIGACIÓN**

Desarrollo de materiales cerámicos compuestos: procesamiento, estructura, propiedades.

3. **DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA**

INGRESO: Categoría: Asistente Fecha: 1°Julio 2010

ACTUAL: Categoría: Asistente desde fecha: 1°Julio 2010

4. **INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA**

Universidad y/o Centro: CETMIC- Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica(CIC-CONICET La Plata)

Facultad:

Departamento:

Cátedra:

Otros:

Dirección: Calle: Camino Centenario y 506 Nº: s/n

Localidad: Gonnet CP: 1897 Tel:

Cargo que ocupa: Investigador

5. **DIRECTOR DE TRABAJOS.** (En el caso que corresponda)

Apellido y Nombres: Aglietti, Esteban F.

Dirección Particular: Calle: Nº:

Localidad: Tolosa CP: 1900 Tel:

Dirección electrónica: eaglietti@cetmic.unlp.edu.ar

....

Firma del Director (si corresponde) Firma del Investigador

[1] Art. 11; Inc. "e" ; Ley 9688 (Carrera del Investigador Científico y Tecnológico).
[2] El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2008 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2006 al 31-12-2007, para las presentaciones bianuales.

6. EXPOSICIÓN SINTÉTICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO.

La estructura metodología de los planes de investigación llevados a delante, consiste en elucidar las correlaciones existentes entre procesamiento, la estructura, las propiedades y los comportamientos. Luego, estas correlaciones permiten establecer nuevas estrategias de diseño de materiales cerámicos compuestos.
A partir de materias primas comerciales se han conformado materiales cerámicos por diversas vías tales como método de colado de suspensiones acuosas concentradas en moldes de yeso el spark plasma sintering (SPS) o un horno de plasma de argon.
Los trabajos llevados adelante consistieron en la elaboración de compositos cerámicos densos pertenecientes al sistema Zircón Zirconia mediante una ruta de procesamiento de avanzada la sinterización por SPS acompañada por un pretratamiento de los polvos de partida en molino de bolas de alta energía. Se lograron
Se logro elaborar los materiales de Zircón puro más tenaces jamás reportados, incluso mediante la incorporación de nanopartículas dispersas de Zirconia monoclínica se logró aumentar en un 25% aún más la tenacidad de estos materiales. En paralelo se realizaron simulaciones por el método del elemento finito de la distribución de temperatura de una pieza cerámica sinterizada por el método de flash sintering, método revolucionario recientemente reportado que permite sinterizar completamente polvos emiconductores (como la Zirconia parcialmente estabilizada) mediante la aplicación de corriente continua a relativamente bajas temperaturas (≈800°C).
En los que respecta a los materiales cerámicos basados en arcilla, ya se ha caracterizado una loza calcárea comercial de gran difusión en el medio local y se han abordado otras formulas triaxiales con la incorporación de diversos fundentes secundarios. Asimismo en estos momentos se están terminando los estudios de aplicabilidad de vidrio reciclado y ceniza volcánica, como mineralizadores o fundentes secundarios en materiales cerámicos arcillosos. Estos estudios conforman un interesante aporte hacia el uso racional de materias primas en la industria cerámica local.
Los resultados de estas investigaciones permitieron concretar 8 artículos (durante el periodo informado) en revistas científicas en el campo de los materiales cerámicos y más de 8 contribuciones a congresos jornadas nacionales e internacionales de diversas disciplinas. he codirigido una tesis de grado y han comenzado 3 mas. Asimismo he comenzado a codirigir una tesis de doctorado.

7. TRABAJOS DE INVESTIGACIÓN REALIZADOS O PUBLICADOS EN ESTE PERIODO.

total 8 (3 en prensa)

7.1 PUBLICACIONES EN REVISTAS

1. Salvatore Grasso, Yoshio Sakka, **Nicolas Rendtorff**, Chunfeng Hu, Giovanni Maizza, Hanna Borodianska, Oleg Vasylkiv, Modeling of the temperature distribution of flash sintered Zirconia, Journal of the Ceramic Society of Japan 119 [2] (2011) 1-3. doi:10.2109/jcersj2.119.144 ISSN:1882-0743

2. **Rendtorff, N.M.**, Garrido, L.B., Aglietti, E.F. Thermal shock resistance and fatigue of Zircon-Mullite composite materials (2011) Ceramics International, 37 (4), pp. 1427-1434. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.01.004; ISSN: 0272-8842

3. **Rendtorff, N.M.** Garrido, L.B., Aglietti, E.F. Thermal behavior of Mullite-Zirconia-Zircon composites. Influence of Zirconia phase transformation (2011) Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 104 (2), pp. 569-576. DOI: 10.1007/s10973-010-1030-3; ISSN: 1388-6150

4. M. S. Conconi, **N. M. Rendtorff**, E. F. Aglietti, Evaluation of Non Crystalline Phase in AZS Refractories by XRD Methods, New Journal of Glass and Ceramics, 2011, [1] 2, 21-25, doi:10.4236/njgc.2011.12005 .ISSN: 2161-7554
5. **Nicolas M. Rendtorff**, Gustavo Suarez, Yoshio Sakka, Esteban F. Aglietti. Mechanochemical stabilization and sintering of nanocrystalline the $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ solid solution from pure oxides." IOP Materials Science and Engineering, 2011, 18(6): 062018.; ISSN: 1757-8981.

7.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN EN REVISTAS.

1. **Nicolas M. Rendtorff**, Salvatore. Grasso, Chunfeng Hu, Gustavo Suarez, Esteban F. Aglietti, Yoshio Sakka. Zircon-Zirconia ($ZrSiO_4$-ZrO_2) dense ceramic composites by Spark Plasma Sintering, Journal of the European Ceramic Society, (2012) Journal of the European Ceramic Society, 32 (4), pp. 787-793. ISSN: 0955-0219 (in press 2011)
2. **Nicolas M. Rendtorff,** Salvatore. Grasso, Chunfeng Hu, Gustavo Suarez, Esteban F. Aglietti, Yoshio Sakka, Dense zircon (ZrSiO4) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering, Ceramics International, Volume 38, Issue 3, April 2012, Pages 1793-1799, ISSN 0272-8842, 10.1016/j.ceramint.2011.10.001; ISSN: 0272-8842 (in press 2011)
3. **Nicolas M. Rendtorff,** Gustavo Suarez, Esteban F. Aglietti, Yoshio Sakka. Influence of the zirconia transformation on the thermal behavior of zircon-zirconia composites Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (in press 2011) DOI: 10.1007/s10973-011-1906-x; ISSN: 1388-6150.

7.3 CAPÍTULOS DE LIBRO (Total 1)

1. **N. M. Rendtorff,** G. Suarez, E.F. Aglietti, Título del Capítulo: Thermal analysis as a tool for studying zirconia containing materials Título del Libro "Thermal behaviour of ceramics and glass-ceramics systems". Ed. Research Singpost, India. (En prensa.) http//: www.ressinng.com

8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.

10. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:

10.1 DOCENCIA

No presenta en el periodo.

10.2 DIVULGACIÓN

No presenta en el periodo.

11. DIRECCIÓN DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES.

No presenta durante el periodo.

12. DIRECCIÓN DE TESIS.

TESIS TERMINADAS (2011):

1. Lic. María Florencia Serra,
"Estudio y caracterización de la evolución térmica de una pasta de loza y su aplicación para la producción de sentido"
Tesis de Grado de la carrera: Licenciatura en Artes Plásticas con Orientación Cerámica (plan 06). Facultad de Bellas Artes UNLP.
Codirector junto a la Lic. Verónica Dillon.
Calificación: Sobresaliente 10. 19-8-2011.

TESIS EN CURSO (2011)

1. Lic. María Florencia Serra,
"Aplicación cerámica de materias primas no tradicionales: residuos industriales y ceniza volcánica"
Tesis Doctoral, Facultad de Bellas Artes UNLP.
Codirector junto a la Lic. Verónica Dillon.
Desde octubre 2011, En curso**.**

2. Maximiliano Musmeci,
"Caracterización y evaluación de revestimientos proyectables básicos para tundish (repartidor)"
Tesis de Grado de la carrera: Ingeniería en Materiales. Facultad de Ingeniería UNLP.
Codirector junto al Prof. Dr. Esteban Aglietti.
Desde Septiembre 2011, en curso.

3. Natalia Aronson,
"Caracterización térmica de una arcilla natural local para la construcción de sentido".
Tesis de Grado de la carrera: Licenciatura en Artes Plásticas con Orientación Cerámica (plan 06). Facultad de Bellas Artes UNLP.
Codirector junto a la Lic. Verónica Dillon.
Desde Octubre 2011 y continua.

13. PARTICIPACIÓN EN REUNIONES CIENTÍFICAS. ***Total 18: (6 Internacionales, 7 nacionales y 5 institucionales)***

1. **N.M. Rendtorff**, G. Suárez, Y.Sakka, E.F. Aglietti, Influence of the zirconia content in the densification, thermal behaviour and properties of reinforced slip casted Zircon Zirconia (ZrSiO4─m-ZrO2) ceramic composites, HK 2010 - Humboldt Kolleg - International Conference on Physics Argentina-Alemania: un siglo de cooperación científica en Física. La Plata, 27-31 de Marzo de 2011.
2. G. Suárez, **N.M. Rendtorff**, E.F. Aglietti, Zirconia Calcia solid solution formation by high energy milling of pure oxides; influence of Calcia content. HK 2010 - Humboldt Kolleg - International Conference on Physics Argentina-Alemania: un siglo de cooperación científica en Física. La Plata, 27-31 de Marzo de 2011.
3. M.F. Serra, M.S. Conconni, G. Suárez, E.F. Aglietti, **N.M. Rendtorff**, Evolución térmica de una loza cerámica calcárea comercial Argentina, XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química inorgánica, Córdoba, Argentina. Córdoba, Mayo 2011.
4. Gustavo Suárez, Nicolás Beltrán, **Nicolás Rendtorff**, Alberto Scian, Esteban Aglietti, Cinética de sinterización de materiales densos de Zirconia tetragonal y cúbica: efecto de la concentración de itria, XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química inorgánica, Córdoba, Argentina. Córdoba, Mayo 2011.
5. Gustavo Suárez, Juan Aspramonte, **Nicolás Rendtorff,** Byung-Koog Jang, Alberto Scian, Esteban Aglietti, Nanotubos de carbono reforzando materiales de zirconia: Problemática actual, XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química inorgánica, Córdoba, Argentina. Córdoba, Mayo 2011.
6. M. V. Gallegos, M.S. Conconi, G. Suarez, **N.M Rendtorff,** M.A. Peluso, Efectos de la molienda de alta energía en un Oxido de Zinc (ZnO) comercial. XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química inorgánica, Córdoba, Argentina. Córdoba, Mayo 2011.
7. **Nicolás M. Rendtorff**, Gustavo Suárez, Yesica Bruni, Ernesto Moyas, Maria Susana Conconi, S K Singh, Esteban Fausto Aglietti Obtención de materiales de zircón disociado por horno de plasma térmico de argón: influencia de la adición de sílice (SiO2) Y zirconia (ZrO2), XI Congreso Internacional SAM/CONAMET 2011, Rosario, Argentina.
8. **Nicolás M. Rendtorff,** Salvatore Grasso, Chunfeng Hu, Gustavo Suárez, Esteban Aglietti, Yoshio Sakka Compositos cerámicos densos de zircón-zirconia por SPS, XI Congreso Internacional SAM/CONAMET 2011, Rosario, Argentina.
9. **Nicolás M. Rendtorff**, Nora Hipedinger, Alberto Scian, Esteban Aglietti, Refuerzo de hormigones refractarios aluminosos de ultra bajo cemento por adición de zirconia por dos vías, XI Congreso Internacional SAM/CONAMET 2011, Rosario, Argentina.

10. Maria Florencia Serra, Martiniano Piccico, Ernesto Moyas, Gustavo Suárez, Esteban Aglietti, **Nicolás M. Rendtorff,** Efecto de la adición de talco, espodumeno y carbonato de calcio como fundentes secundarios en las propiedades de la cerámica triaxial (arcilla-cuarzo-feldespato), XI Congreso Internacional SAM/CONAMET 2011, Rosario, Argentina.
11. Maria S. Conconi, Maria F. Serra, Gustavo Suárez, Esteban F. Aglietti, **Nicolás M. Rendtorff** "Evolución térmica de fases y propiedades de una loza calcárea comercial Argentina". AACr 2011, VII Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía; 2 al 4 de Noviembre de 2011 - Bariloche, Río Negro, Argentina.
12. **Nicolás M. Rendtorff**, Maria S. Conconi, Yesica Bruni, Gustavo Suárez, Liliana B. Garrido, Esteban F. Aglietti, "Estudio de compositos cerámicos basados en zirconia (ZrO2). aporte del método de Rietveld en la caracterización de fases". AACr 2011, VII Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía; 2 al 4 de Noviembre de 2011 - Bariloche, Río Negro, Argentina.
13. Juan Aspromonte, Maria S. Conconi **Nicolás M. Rendtorff,** Esteban F. Aglietti, Gustavo Suárez, Evolución de fases en la síntesis de cordierita (2MgO.2Al2O3.5SiO2) por DRX y método de Rietveld. AACr 2011, VII Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía; 2 al 4 de Noviembre de 2011 - Bariloche, Río Negro, Argentina.
14. Federico Martín, Matías Ballesta, **Nicolás Rendtorff**, Gustavo Suárez. Sinterización de zirconia activada por molino de alta energía 1º Jornadas de Pasantes y Becarios de Escuela Media y Grado del CETMIC, Noviembre 2011, publicado en, Actas de las Jornadas CETMIC, ISSN 2250-5164, 2011, Num. 1 Vol. 1. pp 7.
15. Juan Aspromonte, Maria S. Conconi, **Nicolás Rendtorff**, Esteban F. Aglietti, Gustavo Suárez Evolución de fases en la síntesis de cordierita (2MgO.2Al2O3.5SiO2) por DRX y método de Rietveld, 1º Jornadas de Pasantes y Becarios de Escuela Media y Grado del CETMIC, Noviembre 2011, publicado en, Actas de las Jornadas CETMIC, ISSN 2250-5164, 2011, Num. 1 Vol. 1. pp 12
16. Maria. F. Acebedo, Gustavo Suárez, **Nicolás Rendtorff**, Esteban Aglietti Caracterización de esmaltes transparentes de baja temperatura, 1º Jornadas de Pasantes y Becarios de Escuela Media y Grado del CETMIC, Noviembre 2011, publicado en, Actas de las Jornadas CETMIC, ISSN 2250-5164, 2011, Num. 1 Vol. 1. pp 18.
17. M. Florencia Serra, **Nicolás M. Rendtorff** Caracterización científico-tecnológica de una pasta cerámica como herramienta metodológica para la generación de sentido artístico contemporáneo, 1º Jornadas de Pasantes y Becarios de Escuela Media y Grado del CETMIC, Noviembre 2011, publicado en, Actas de las Jornadas CETMIC, ISSN 2250-5164, 2011, Num. 1 Vol. 1. pp 19
18. Natalia Lorena Aronson, M. Florencia Serra, Gustavo Suárez, **Nicolás Rendtorff**. Procesamiento y propiedades de una arcilla de la costa del rio de la plata para la elaboración de cerámica tradicional, 1º Jornadas de Pasantes y Becarios de Escuela Media y Grado del CETMIC, Noviembre 2011, publicado en, Actas de las Jornadas CETMIC, ISSN 2250-5164, 2011, Num. 1 Vol. 1. pp 20.

14. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC.

No presenta en el periodo

15. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO.

1. Procesamiento, procesamiento y aplicaciones de materiales cerámicos refractarios, Universidad Nacional de La Plata, X-499, (2008-2011) Participante. Director, Dr. Alberto Scian.
2. Materiales cerámicos refractarios basados en Zirconia con aplicaciones tecnológicas, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, PICT 2007-01169. (1-4-2009/30-4-2011) Participante, Director, Dr. E. Aglietti.
3. Procesamiento coloidal, diseño y evaluación de cerámicos y compositos basados en zirconia (ZrO2) Participante, (PIP. 0775/09). 2010-2012 Directora: Ing. Liliana Beatriz Garrido.
4. Subsidio Jóvenes Investigadores (2011) UNLP (3000 pesos) (sin código)
5. Subsidio para asistencia a Reuniones Científicas CIC (2011) (5000 pesos) (sin código)

16. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO.

No presenta en el periodo

17. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.

No presenta en el periodo

18. ACTUACIÓN EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCIÓN O EJECUCIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA.

1. Reviewer (Referee), Revista Internacional "International Journal of ceramic Technology" Enero 2011.
2. Reviewer (Referee), Revista Internacional: "Journal of Alloys and Compounds" Marzo 2011.
3. Reviewer (Referee), Revista Internacional: "Journal of Alloys and Compounds" Julio 2011.
4. Reviewer (Referee), XI Congreso Internacional SAM/CONAMET 2011, Rosario, Argentina.
5. Editorial Board Member of International Journal of Materials Engineering, Scientific & Academic Publishing, EE.UU. (http://journal.sapub.org/ijme) Diciembre 2011 y continúa.
6. Editor Responsable (miembro del Comité Editor) publicación: Actas de las Jornadas CETMIC, ISSN 2250-5164, 2011, Num. 1 Vol.

19. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.

– Ayudante Diplomado Dedicación Simple
Área Tecnología Química, Departamento d Química, Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Cargo ordinario ganado por concurso.(9 horas semanales)
– Docente Curso de Postgrado
"Introducción a los materiales cerámicos"
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP Coordinador: Prof. Dr. Esteban F. Aglietti

20. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TÍTULOS ANTERIORES.

No lo considero necesario

21. TITULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO (2012).

Título:
Desarrollo de materiales cerámicos compuestos: procesamiento, estructura, propiedades.

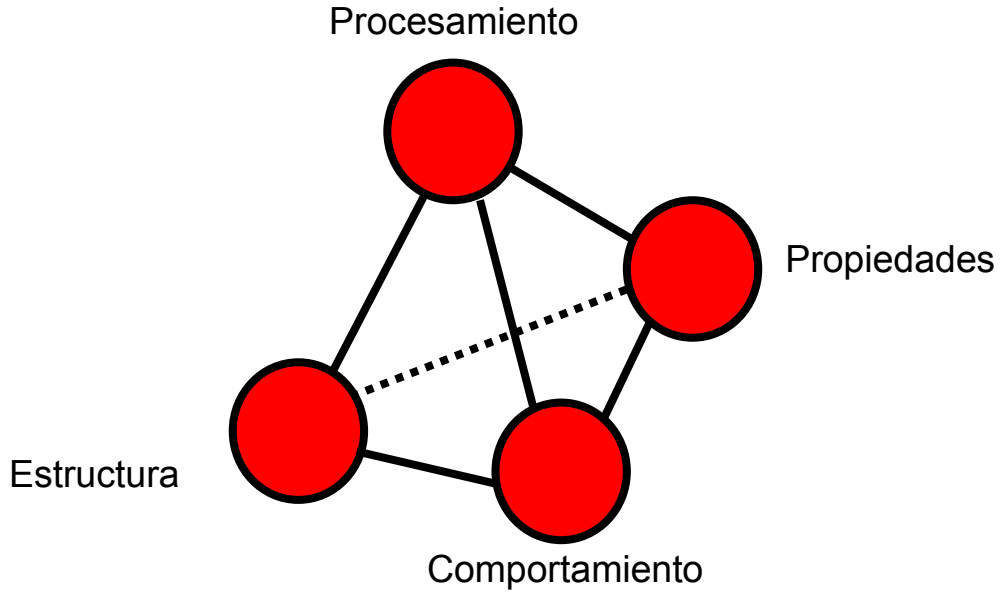
Lugar de Trabajo: CETMIC: Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica.

1. Definición del problema

Los cerámicos que cumplen una función principalmente estructural (refractarios), constituyen insumos básicos de muchas industrias como la siderúrgica, del aluminio, otros metales no ferrosos, incluidas las industrias del cemento, el vidrio y la cerámica así como las industrias química, petroquímica y del petróleo, los materia de construcción son principalmente cerámicos (revestimientos, ladrillos, sanitarios, etc). Las industrias locales deben tener apoyo constante en cuanto a desarrollar nuevos y mejores materiales que conducen a disminuir costos y lograr competitividad tanto en el plano local como internacional. En este campo las investigaciones deberían estar centradas en establecer la relación procesamiento-estructura-propiedades-comportamientos de los materiales en cuanto a sus solicitaciones termomecánicas como del medio en que opera, tanto para materiales cerámicos de avanzada como para materiales cerámicos tradicionales.
El desarrollo de materiales compuestos del tipo Cerámica – Cerámica, es decir materiales cerámicos polifásicos o en otras palabras cerámicos matriz y fase dispersa de materiales cerámicos tiene un gran interés tecnológico debido a la capacidad diseño, elección previa de ciertas propiedades y la predicción de comportamientos de un determinado material [1-6].

Con el objetivo de mejorar la performance de los cerámicos de las diversas aplicaciones (industrias siderúrgica, industrias de vidrio, materiales de construcción, etc.) la tendencia actual es la de avanzar hacia la especificidad de los materiales utilizados asegurando un mejor comportamiento frente al mecanismos de desgaste o falla determinado, lo cual justifica la utilización de materiales de mayor costo y componente tecnológica [1-6].
Materiales cuyas fases cristalinas principales son la Alúmina (Al_2O_3), la Mullita ($3.Al_2O_32.SiO_2$), la Cordierita ($2Al_2O_3.5SiO_2.2MgO$) y la Espinela ($MgAl_2O_4$) y el Zircón ($ZrSiO_4$), La zirconia (ZrO_2), la tielita (Al_2TiO_5) son ampliamente utilizados en diversas aplicaciones industriales de alta temperatura. Estos materiales son de gran interés tecnológico debido principalmente a sus buenas propiedades químicas, térmicas, mecánicas tanto a temperatura ambiente como a altas temperatura [1-6].
Sin embargo en muchos casos sus propiedades mecánicas suelen ser las limitantes de alguna aplicación específica [7]. El mejoramiento de las mismas es sin lugar a duda uno de los objetivos de la ciencia de los materiales cerámicos y constituye uno de los objetivo de la presente propuesta.
En particular, en la práctica estos cerámicos muchas veces están sometidos a severos cambios de temperatura por lo que la vida útil y su desempeño pueden verse seriamente afectados por la aparición de fisuras y grietas que conducen finalmente a la rotura del material. Debido a la transferencia de calor se generan tensiones térmicas que inician la aparición de fisuras.
Hay diferentes maneras de controlar estos problemas. El aumento de la resistencia al choque térmico (RCT) puede ser obtenido por modificaciones en la microestructura. Algunos autores señalan que una excelente resistencia al choque térmico se logra con materiales que posean baja conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica y bajo módulo de elasticidad. Otros, como ya mencionamos, han establecido que la resistencia al choque térmico se relaciona con la iniciación de fisuras y la propagación de éstas asociadas con las propiedades físicas del material.
Existen trabajos que demuestran mejoras de este comportamiento por adición de otras fases que resultan en diversas configuraciones microestructurales; en especial tras la adición de partículas dispersas de zirconia monoclínica, zirconia parcialmente estabilizada y zirconia totalmente estabilizada [8-16].
Con el agregado de Zirconia en cantidades y tamaño adecuado a una matriz cerámica, tales como las indicadas anteriormente; se han logrado mejoras en las propiedades mecánicas y de fractura y en la resistencia al choque térmico [9, 10, 12, 13, 18, 19, 20]. La incorporación de la zirconia y el control de la transformación de fases m-t (a 1100 °C en el semi ciclo de calentamiento y 900ºC en el semi-ciclo de enfriamiento) asociada a un cambio de volumen importante, conducen a un material con tensiones que modifican (mejoran) tanto las propiedades mecánicas y de fractura como el comportamiento frente al choque térmico. El agregado de Zirconia, inhibe la propagación de las grietas por varios mecanismos. Posiblemente por la diferencia de dilatación térmica entre la fase dispersa y la matriz se generan pequeñas microgrietas Esta microgrietas serán sumideros de tensiones u esfuerzos termomecánicos que mejorarán el comportamiento del material. [9]
Un segundo mecanismo de refuerzo es conocido como “transformation toughening” donde la transformación martensítica del grano de Zirconia tetragonal actúa como limitante de la propagación de las grietas o las tensiones [9].
El tratamiento teórico de la resistencia al choque térmico ha sido estudiado por varios autores [21-23] quienes han definido y adaptado varios parámetros teóricos característicos. En la definición de estos parámetros intervienen las principales propiedades a temperatura ambiente de los materiales. En general mayor valor del parámetro mejor será la resistencia frente al choque térmico del material. .
Es decir que las condiciones de procesamiento, tales como tamaño, distribución y proporción de Zirconia, aún hoy son tema de investigación tecnológica [15-24]. Además en los últimos años ha habido un especial interés en la evaluación de las propiedades mecánicas y termomecánicas, o sea de la evolución de las propiedades mecánicas con la temperatura de los materiales cerámicos, [8,18-20,24-26] gracias al desarrollo de nuevas técnicas no destructivas basadas de la velocidad de sonido y/o el análisis vibratorio de los cuerpos.
En lo que respecta a los cerámicos basados en arcilla, la industria nacional se vio enfrentada desde la década de 1990 a la importación de diversos productos de porcelana y cerámica provenientes de la Republica Popular de China, a costos muy por debajo del promedio local, lo cual tuvo consecuencias importantísimas en la industria local. Recién a principios del 2009 la asociación de Fabricantes de Porcelanas, Lozas y afines (AFAPOLA) realizo las denuncias ante la secretaria de industria del Ministerio Nacional de la Producción instaurándose un arancel “anti-dumping” a la importación de este tipo de productos [32].
Frente al respaldo que otorgan estas normas, el nuevo desafío para los productores locales será el aumento de la producción para cubrir el espacio que quedará disponible en el mercado. Para ello es

necesaria la capacitación técnica, la especialización, la inversión en nuevas tecnologías. En este marco se encuentra que es necesario un estudio básico sobre la aptitud de las materias primas locales (tanto las tradicionales como las no tradicionales) para la fabricación de piezas cerámicas [32-34]. Es por esto que se abordará también el estudio de aplicabilidad de diversas materias primas nacionales (tradicionales o no) para la fabricación de materiales cerámicos [35-39]. El enfoque metodológico será el mismo, es objetivo encontrar las correlaciones entre: el procesamiento, con la evolución estructural, las propiedades y los comportamientos de este importante tipo de materiales.



2. Antecedentes previos

La estructura metodología de los planes de investigación llevados a delante con anterioridad por el grupo al que pertenezco, que será base del presente plan, consiste en elucidar las correlaciones existentes entre procesamiento, la estructura, las propiedades y los comportamientos. Luego, estas correlaciones permiten establecer nuevas estrategias de diseño de este tipo de materiales.

El grupo de investigación posee una amplia experiencia en el procesamiento y caracterización de materiales cerámicos de interés tecnológico. En particular esta propuesta se basa en los trabajos que he llevado adelante durante mi etapa de formación doctoral y posteriores dos años de investigador.

A partir de materias primas comerciales se han conformado materiales cerámicos por diversas vías tales como método de colado de suspensiones acuosas concentradas en moldes de yeso el prensado uniaxial y el prensado isoestático, que luego se sinterizaron en horno eléctrico. Gracias a una colaboración con el grupo de procesamiento de partículas finas (Fine Particle Processing Group, Nano Ceramic Center, Nacional Institute for Materials Science NIMS) liderado por el Prof. Dr. Y. Sakka, se han conformado varios compositos también a partir de materias primas comerciales por el método de sinterización asistida por campo eléctrico, Spark Plasma Sintering [r]. Entre Septiembre y Diciembre de 2010 he sido investigador visitante de dicho grupo. Seguimos teniendo trabajos en comun con el mencionado grupo.

Asimismo dentro del marco de una colaboración iniciada también en el 2010 hemos podido elaborar materiales de zircón con la utilización de un horno de plasma de argón del Advanced Materials Technology Department, Institute of Minerals & Materials Technology Bhubaneswar, India. Con el Prof. Dr. S.K. Singh.

En todos los casos la caracterización se realizó desde el punto de vista de sus propiedades estructurales, texturales y microestructurales. En particular para la evolución de fases se han utilizado principalmente la difracción de rayos X complementada con el método de Rietveld para el refinamiento estructural. Asimismo se ha utilizado la Correlación de perturbaciones angulares (PAC); una técnica basada en las interacciones hyperfinas, en colaboración con el Instituto de Fisica de La Plata con el grupo liderado por el Prof. Dr. A. Pasquevich.

En un segunda etapa se evaluó exhaustivamente las propiedades mecánicas y de fractura tales como la resistencia mecánica a la flexión, el modulo de elasticidad, la dureza, la tenacidad a la fractura, etc. Todas estas caracterizaciones fueron llevadas adelante en los laboratorios del CETMIC.

Por último, la evaluación del comportamiento frente al choque térmico de estos compositos se realizó siguiendo la variación del módulo del Young dinámico. Esta es una técnica de bajo costo, no

destructiva, con alta repetitibidad. Se encontró que estos materiales exhiben un comportamiento del tipo frágil o semi-fragil. Se diferenció la respuesta frente a la severidad del choque térmico y frente a la fatiga térmica de estos materiales. Principalmente se encontraron correlaciones bien definidas entre las propiedades mecánicas y de fractura con respecto a la composición de los compositos.
Desde el punto de vista del análisis teórico, se calcularon los valores de parámetros teóricos de resistencia al choque térmico de tres teorías clásicas (R, R´´´, y RST). Se encontró que la teoría basada en la aproximación termoelástica se adapta mejor para describir la resistencia al choque térmico de los compositos estudiados. Finalmente se propusieron dos parámetros empíricos para representar adecuadamente el comportamiento experimental observado.
En los que respecta a los materiales cerámicos basados en arcilla, ya se ha caracterizado una loza calcárea comercial de gran difusión en el medio local y se han abordado otras formulas triaxiales con la incorporación de diversos fundentes secundarios. Asimismo en estos momentos se están terminando los estudios de aplicabilidad de vidrio reciclado y ceniza volcánica, como mineralizadores o fundentes secundarios en materiales cerámicos arcillosos. Estos estudios conforman un interesante aporte hacia el uso racional de materias primas en la industria cerámica local.
Los resultados de estas investigaciones permitieron concretar 17 artículos desde mi ingreso a la carrera de investigador científico. En revistas científicas en el campo de los materiales cerámicos y mas de 35 contribuciones a congresos nacionales e internacionales de diversas disciplinas tales como: cerámica, ciencia e ingeniería de los materiales, química, medio ambiente, tratamiento de minerales (una lista detallada de los mismos se adjunta en el CV).

3. Objetivos generales:

1. Establecer estrategias de diseño y elaboración de materiales cerámicos compuestos de interés tecnológico.
2. Establecer la relación procesamiento-microestructura-propiedades-comportamiento de cerámicos compuestos en cuanto a sus solicitaciones mecánicas y termomecánicas.
3. Elaborar y desarrollar materiales cerámicos de interés tecnológico nunca antes reportados.
4. Abordar la evaluación de las propiedades mecánicas y de fractura a elevadas temperaturas. Estudiar y mejorar el comportamiento termomecánico en general y en particular la resistencia al choque térmico (RCT) y la resistencia a la fatiga térmica (RFT) de materiales cerámicos refractarios desarrollados a escala laboratorio y a escala piloto. Y establecer estrategias para predecir y mejorar el comportamiento frente al choque térmico de materiales cerámicos refractarios. Correlacionar dichos comportamientos tanto con las propiedades mecánicas y de fractura como con las predicciones basadas en modelos teóricos.
5. Realizar la evaluación de propiedades y comportamientos antes descritos tanto sobre materiales elaborados en el laboratorio como en materiales de actual interés y uso siderúrgico, de la industria del vidrio.
6. Realizar estudios de aplicabilidad de diversas materias primas no tradicionales para su aplicación en la elaboración de materiales cerámicos.

3.1. Objetivos específicos:

1. Definir estrategias de diseño de materiales para la elaboración de materiales compuestos del tipo cerámica - cerámica.
2. Estudiar diversas vías de procesamiento tanto de consolidado como de sinterizado, tanto vías tradicionales como rutas de avanzada como presureless sintering, Spark Plasma Sintering y Horno de Plasma térmico de Argón.
3. Estudiar la sinterabilidad y las transformaciones químicas y cristaloquímicas de las fases presentes en los materiales durante el procesamiento.
4. Examinar la influencia de la comoposicion, en particular la adición de partículas de zirconia en las propiedades mecánicas (módulo dinámico de Young (E), Dureza Vickers (Hv), resistencia a la flexión (σf), tenacidad (KIC), la energía superficial de fractura (γi)), RCT y RFT de diversos cerámicos compuestos y refractarios comerciales. Determinar la influencia del origen de

la zirconia, comparando a su vez zirconia estabilizada con zirconia pura y zirconia formada in situ.

5. Correlacionar variables de procesamiento citadas con las propiedades mecánicas y de fractura. A temperatura ambiente y a altas temperaturas.
6. Evaluar la RCT y la RFT utilizando el modulo dinámico de elasticidad. Correlacionar los principales parámetros del procesamiento, parámetros teóricos y empíricos.
7. Establecer el efecto de tratamientos termomecánicamente severos en las propiedades mecánicas, y de fractura de un material cerámico frágil.
8. Describir el mecanismo de fractura térmica que sufren estos materiales y conocer la etapa que los controla.
9. Establecer la aplicabilidad de como materia prima no tradicional para la industria cerámica.
10. Establecer la aplicabilidad como materia prima no tradicional para la industria cerámica de: refractarios usados, ceniza y arena volcánica, granito molido y otros residuos industriales inorgánicos.

4. Metodología

De acuerdo con el plan de trabajo antes mencionado las investigaciones se centraran en establecer la relación procesamiento-estructura-propiedades-comportamiento principalmente se buscará optimizar el procesamiento considerando solicitaciones mecanicas y termomecánicas del medio en que operarían los materiales estudiados.
Sintéticamente, el estudio consiste en la elaboración de diferentes materiales compuestos de distintas composiciones y por diversas vías de procesamiento, pertenecientes a los sistemas de estudio, seguida de una caracterización lo más exhaustiva posible.
Se evaluarán sus propiedades estructurales, texturales, mecánicas, de fractura y su comportamiento frente al choque térmico, luego se calcularán parámetros teóricos de resistencia al choque térmico. Posteriormente se correlacionaran las distintas variables de procesamiento con las propiedades y características de los compositos.
Desde el inicio, en este plan se contempla el uso de materias primas comerciales: Alúmina (Al_2O_3), Mullita ($3.Al_2O_3.2SiO_2$), Zircón ($ZrSiO_4$), Zirconia (ZrO_2) o sintetizadas Cordierita ($2Al_2O_3.5SiO_2.2MgO$) y Espinela ($MgAl_2O_4$). Arcillas, y materias primas no tradicionales como la reutilización de refractarios, el granito molido, la ceniza volcánica, el vidrio plano, etc.
El tamaño de las piezas preparadas serán tales que permitirán detectar muchos de los problemas que surgen de un futuro cambio de escala y de este modo contar con las herramientas para optimizar y predecir el comportamiento de los materiales producidos a escala industrial.
Las técnicas de conformado, previas al sinterizado en hornos eléctricos, serán el conformado por colado en moldes de yeso, la consolidación directa, el prensado uníaxial y el vibro-colado.
Las materias primas serán caracterizadas mediante Análisis químico, distribución de tamaño de partícula, difracción de Rayos X (DRX) y a través del método de refinamiento estructural de Rietveld y correlaciones angulares perturbadas (TD-PAC).
La caracterización de los materiales se realizar mediante la evaluación de: densidades, porosidades ý análisis térmicos (ATD-TG y dilatometría). La caracterización de las fases cristalinas y microestructura mediante DRX, SEM, EDAX y el método de Rietveld [28].
Se estudiarán y evaluarán las propiedades mecánicas, elásticas, y de fractura de todos los compositos elaborados tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas (1000ºC-1400ºC).
El módulo de elasticidad de los materiales será una de las propiedades más relevantes del desarrollo del presente plan de trabajos, y será medido por el Método de Excitación por Impulso [29]. El ensayo se realizará con un equipo marca GrindoSonic, Modelo MK5 “Industrial” según lineamientos de la norma ASTM C1198. El método consiste en la excitación mecánica del cuerpo cerámico con un golpe; de la recuperación de su equilibrio (en forma de una sinusoide amortiguada alrededor de la posición de equilibrio) se puede calcular fácilmente el período y la frecuencia fundamental. Si se conocen las dimensiones de la pieza, se puede calcular el valor de las constantes elásticas del material.
Las propiedades de fractura de los materiales cerámicos será determinada a través del método de la entalla (Single edge notched beam test (NBT)) [30], basado en la evaluación de la resistencia mecánica de probetas prismáticas entalladas con un disco de diamante con distintas profundidades

de entalla. Esta técnica previamente informada para cerámicos refractarios [30], fue implementada durante el trabajo de tesis y fue ampliamente utilizada para los compositos estudiados tal como lo demuestran las publicaciones propias recientemente concretadas. Es uno de los objetivos del presente plan de trabajo poner a punto la misma técnica pero a elevadas temperaturas. Para su determinación se cuenta con el instrumental (High Temperature Mechanical Testing Machine, Thermische Analyse, Netzsch) que posibilita la medición del módulo de flexión en caliente.
Por último, se evaluará el comportamiento frente al choque térmico tanto frente a la severidad de los mismos (RCT) como frente a sucesivos ciclos, es decir la resistencia a la fatiga térmica (RFT). No existe un ensayo universal del comportamiento frente al choque térmico de materiales cerámicos y los comúnmente empleados son costosos y engorrosos [31]. En este estudio se aplicara la técnica implementada durante el trabajo de tesis doctoral basada en el cambio del módulo de elasticidad. El módulo dinámico de Young, por la técnica no destructiva antes descrita demostró tener buena repetitibidad y precisión además de bajo costo operativo.

5. Resultados esperados

Creo que la infraestructura que se dispone sumada a la experiencia previa en el tema resulta de gran importancia para alcanzar los objetivos propuestos en los plazos considerados, obviamente teniendo en cuenta el grado de incerteza propio de in proyecto de investigación.
Junto con la producción de publicaciones científicas y tecnológicas. Entre otros resultados esperados pueden mencionarse los siguientes:

- Solicitación de patentes de producto y/o proceso de alguno de los materiales elaborados con especial potencial tecnológico
- Realización de tesis de grado (En estos momentos estoy codirigiendo tres tesis de grado).
- Realización de tesis doctorales. (En estos momentos estoy codirigiendo una tesis doctoral (Lic. M.F. Serra)
- Realización de prácticas especiales de iniciación en la utilización de técnicas experimentales de estudiantes avanzados de licenciatura en Química e Ingenierías.
- Acrecentamiento de la integración con laboratorios de otros países. Esto permite potenciar la productividad y la formación de recursos humanos.
- Mejoramiento de la realización de tareas académicas, tales como el dictado tanto de materias de grado como cursos de postgrado en disciplinas como la ciencia de los materiales.
- Mejoramiento de la capacidad de dictado de cursos y capacitaciones profesionales a técnicos y profesionales del rubro cerámico. (Como miembro de la Asociación Técnica Argentina de Cerámica ATAC, ya hemos dictado este tipo de cursos)
- Mejoramiento de la oferta de transferencia tecnología a empresas de la región, tanto empresas productoras (MRE SA, CARBO SAN LUIS) como usuarias de materiales refractarios (Industrias cerámicas, Cristalerías, Ind. petroquímica etc.). Haciendo especial hincapié en el gran numero de pequeñas y medianas empresas de este rubro.

6. Referencias

[1]. Narottam P. Bansal, Handbook Of Ceramic Composites, Springer, 2005 - 554 páginas.
[2]. Komarneni, S. Nanocomposites, (1992) Journal of Materials Chemistry, 2 (12), pp. 1219-1230.
[3]. C. Semler, Review of Refractories in 2006, RA&N, 12[2] (2007) 4-5.
[4]. R. E. Moore, Refractories, Structure and Properties of, Encyclopaedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, Oxford (2001) 8079-8087.
[5]. W.E. Lee, R.E. Moore, Evolution of in situ refractories in the 20th century, J. Am. Ceram. Soc. 81 [6] (1998) 1385–1410.
[6]. Andreas Mortensen, Concise Encyclopedia of Composite Materials, , Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland, (2006) Elsevier.
[7]. C. Semler, Overview of Refractory Properties, RA&N, 13 [4] (2008) 9-11.
[8]. E. Yeugo-Fogaing, Y. Lorgouilloux, M. Huger, C. Gault, Young's modulus of zirconia at high temperature. J Mater Sci Lett 41 (2006) 7663-7668.

[9]. P.M. Kelly, L.R.F. Rose, The martensitic transformation in ceramics-Its role in transformation toughening. Prog. Mater. Sci. (2000) 47:463.

[10]. N. Claussen, M. Ruehle, Design of transformation-toughened ceramics. Advances in Ceramics, 3 (1981) 137-163

[11]. R. Garvie, R. Hannick, R. Pascoe, Ceramic Steel, Nature, 258 (1975) 703-704.

[12]. M. Rühle, N. Claussen, A. H. Heuer, Transformation and Microcrack Toughening as Complementary Processes in ZrO2 Toughened Al2O3, J. Am. Ceram. Soc. 69 [3] (1986) 195-197.

[13]. N.M. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu, G. Suarez, E.F. Aglietti, Y. Sakka. Zircon-Zirconia ($ZrSiO_4$-ZrO_2) dense ceramic composites by Spark Plasma Sintering, Journal of the European Ceramic Society, (2012) Journal of the European Ceramic Society, 32 (4), pp. 787-793.

[14]. N.M. Rendtorff, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, E.F. Thermal shock resistance and fatigue of Zircon-Mullite composite materials (2011) Ceramics International, 37 (4), pp. 1427-1434. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.01.004

[15]. N.M. Rendtorff, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, Zirconia toughening of mullite-zirconia-zircon composites obtained by direct sintering. Ceramics International, Volume 36, Issue 2, March 2010, Pages 781-788

[16]. G. Duvierre, E. Sertain, A. Rebert, Advantages of using high Zirconia refractories in lead crystal glass electricfurnaces. Glass Technology, 34 [5] (1993) 181-186.

[17]. Costa Oliveira, F.A., Cruz Fernandes, J. Mechanical and thermal behaviour of cordierite-zirconia composites Ceramics International, 28 [1] (2002) 79-91.

[18]. D. Sarkar, S. Adak, M. C. Chu, S. J. Cho, N. K. Mitra, Influence of ZrO2 on the thermo-mechanical response of nano-ZTA, Ceramics International, 33 [2] (2007) 255–261.

[19]. M. Hamidouche, N. Bouaouadja, H. Osmani, R. Torrecillias, G. Fantozzi, Thermomechanical behaviour of Mullite-Zirconia composite, Journal of the European Ceramic Society, 16 [4] (1996) 441-445

[20]. M. Hamidouche, N. Bouaouadja, R. Torrecillas, G. Fantozzi, Thermomechanical behavior of a Zircón-mullite composite, Ceramics International, 33 [4] (2007) 655-662.

[21]. C. Baudin, Resistencia de los refractarios al choque térmico I. Aproximación termoelástica y criterio de balance energético, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 32 [4] (1993) 237-244.

[22]. C. Baudin, Resistencia de los refractarios al choque térmico II: teoría unificada de Hasselman. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 32 [5] (1993) 293- 298.

[23]. B. Cotterel, W. O. Sze, Q. Caidong, Thermal shock and size effects in castable refractories, Journal of the American Ceramics Society. 78 [8] (1995) 2056–2064.

[24]. M. Boussuge, Investigation of the thermomechanical properties of industrial refractories: The French programme PROMETHEREF. Journal of Materials Science. 43 [12] (2008) 4069-4078.

[25]. C. A. Schacht, Thermomechanical behavior of refractories. Key Engineering Materials, 88 (1993) 193-218.

[26]. E. Nonnet, N. Lequeux, P. Boch, Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C. Journal of the European Ceramic Society. 19 (1999)1575-1583.

[27]. M. Huger, D. Fargeot and C. Gault, High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials, High Temp. High Press. 34 (2002) 193–201.

[28]. D. L. Bish, S. J. Howard, Quantitative phase analysis using the Rietveld method. Journal of Applied Crystallography, 21 (1998) 86-91.

[29]. Richard C. Bradt, Elastic Properties of Refractories: Their Roles in Characterization, RA&N, 12 [3] (2007)11-26.

[30]. T. Nose, T. Fuji, Evaluation of Fracture Toughness for Ceramic Materials by a Single-Edge-Precracked-Beam Method, Journal of American Ceramic Society, 71 [5], 1988, pp. 328-333.

[31]. E. Semler, Thermal Shock Testing of Refractories - Revisited: Part 1, C. RA&N, 13 [1] (2008) 18-22.

[32]. Luis Alonso Ibáñez, El gobierno Nacional declaro la existencia de comercio desleal de vajillas en porcelanas cerámicas, Cerámica y Cristal 142 (2009) 72-76.

[33]. R. Hevia, Materias primas no convencionales en cerámica. 1ª ed. Fundación, empremin. Córdoba. 2006.

[34]. R. Hevia, Materias Primas: Importancia de su conocimiento para la formulación cerámica, Ceramica y Cristal, (2012), 145, 48-52.

[35]. M.F. Serra, M. Picicco, E. Moyas, G. Suárez, E.F. Aglietti, N.M. Rendtorff, Talc, spodumene and calcium carbonate effect as secondary fluxes in triaxial ceramic properties, Procedia Materials, 2012.

[36]. M.F. Serra, M.S. Conconni, G. Suárez, E.F. Aglietti, N.M. Rendtorff, Evolución térmica de una loza cerámica calcárea comercial Argentina, XVII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química inorgánica, Córdoba, Argentina. Córdoba, Mayo 2011.

[37]. M.S. Conconi, M.F. Serra, G. Suárez, E.F. Aglietti, N.M. Rendtorff "Evolución térmica de fases y propiedades de una loza calcárea comercial Argentina". AACr 2011, VII Reunión de la Asociación Argentina de Cristalografía; 2 al 4 de Noviembre de 2011 - Bariloche, Río Negro, Argentina.

[38]. M.F. Serra, M.F. Acebedo, M. Piccico, E. Moyas, M.S. Conconi, G. Suarez, E.F. Aglietti, N.M. Rendtorff, Ceniza volcánica como fundente en materiales cerámicos arcillosos, evolución térmica y propiedades mecánicas. . Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales (JATRAMI) Neuquén 2012. (Enviado en etapa de evaluación).

[39]. M.F. Serra, M.F. Acebedo, G. Suarez, E.F. Aglietti, N.M. Rendtorff, Vidrio como fundente en materiales cerámicos arcillosos, evolución térmica y propiedades mecánicas. 12º Congreso binacional de metalurgia y materiales SAM/CONAMET 2012. Valparaíso, Chile. (Enviado en etapa de evaluación).

Condiciones de la presentación:

A. El Informe Científico deberá presentarse dentro de una carpeta, con la documentación abrochada y en cuyo rótulo figure el Apellido y Nombre del Investigador, la que deberá incluir:
   a. Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 21).
   b. Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, en otra carpeta o caja, en cuyo rótulo se consignará el apellido y nombres del investigador y la leyenda "Informe Científico Período .....".
   c. Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.

B. Envío por correo electrónico:
   a. Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: infinvest@cic.gba.gov.ar (puntos 1 al 21), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
   b. En el mismo correo electrónico referido en el punto a), se deberá incluir como un segundo documento un currículum resumido (no más de dos páginas A4), consignando apellido y nombres, disciplina de investigación, trabajos publicados en el período informado (con las direcciones de Internet de las respectivas revistas) y un resumen del proyecto de investigación en no más de 250 palabras, incluyendo palabras clave.

Nota: El Investigador que desee ser considerado a los fines de una promoción, deberá solicitarlo en el formulario correspondiente, en los períodos que se establezcan en los cronogramas anuales.