



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA METALÚRGICA

**“CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE UNA
ALEACIÓN Zr-Hf-Nb SOLIDIFICADA RÁPIDAMENTE”**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

PRESENTA
HERNANDEZ TREJO MAGDA PAULINA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX 2024





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente: Balbina Ojeda Ramírez

Vocal: Agustín Gerardo Ruiz Tamayo

Secretario: Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

1er Suplente: Víctor Antonio Aranda Villada

2do Suplente: Andrés Guillermo Soriano Carranza

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigación en Materiales, U.N.A.M.

Asesor del tema:

Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

Supervisor técnico:

Q. Alejandro Padilla González

Sustentante:

Hernandez Trejo Magda Paulina

RESUMEN

El presente trabajo de tesis se enfocó en investigar los parámetros adecuados para la fabricación de una aleación base Zr con la composición $Zr_{69}Hf_{10}Nb_{21}$ utilizando un horno de arco eléctrico para la fabricación de los lingotes y como método de solidificación rápida la colada por succión para la obtención de las barras de 5mm de diámetro, con lo que se pretendía evitar la formación de compuestos intermetálicos para aumentar las propiedades mecánicas del material.

En las probetas obtenidas se realizaron caracterizaciones microestructurales por medio de: difracción de rayos X, microscopía óptica y electrónica (SEM y TEM) y análisis por dispersión de energía de rayos X (EDS), también se realizó la parte de caracterización mecánica utilizando los ensayos de compresión y microdureza Vickers para analizar el comportamiento de la aleación.

Como resultado se obtuvo una solución sólida sustitucional en la cual no se originó un cambio de fase o estructura sino únicamente una ligera variación en el valor de sus parámetros cristalográficos a los que se le nombraron como bcc 1 y bcc 2. En cuanto a propiedades mecánicas, la ausencia de compuestos intermetálicos efectivamente aumento la ductilidad hasta 42% llegando a valores de esfuerzo máximo mayores de 1.50 MPa.

La extensión de esta investigación se conforma de 4 capítulos: en el primero se presenta la teoría correspondiente a la parte experimental, donde se habla un poco más sobre materiales superplásticos y aleaciones base Zr con el fin de tener un punto para comprender el sistema estudiado. En el segundo capítulo se encuentra el desarrollo experimental el cual describe detalladamente la metodología seguida. Los resultados y discusión de resultados se exponen en el tercer capítulo, donde se muestra lo obtenido desde la fabricación de los lingotes hasta la última prueba de dureza. Finalmente, en el cuarto capítulo se muestran las conclusiones a las que se llegaron al término de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT IN102422 por el financiamiento otorgado para la realización del presente proyecto. También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los técnicos del IIM-UNAM que me brindaron su ayuda durante la parte experimental del presente trabajo, sin un orden en particular los menciono a continuación: G.A. Lara, O. Novelo, C. Flores, A. Tejeda, A. Pompa, C. Ramos, E. Hernández, C. González, L. Bazán, F. Silvar, K.E. Reyes, R. Reyes, A. Bobadilla, F. García, y J. Romero

Contenido

INTRODUCCIÓN.....	1
HIPÓTESIS	2
OBJETIVO GENERAL.....	2
Objetivos particulares	2
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	3
1.1 Materiales superplásticos.....	3
1.1.1 Aspectos mecánicos	4
1.2 Zirconio (Zr), Niobio (Nb) y Hafnio (Hf) como elementos.....	7
1.2.1 Zirconio.....	7
1.2.2 Niobio	9
1.2.3 Hafnio	11
1.3 Aleaciones de zirconio.....	12
1.3.1 Sistema Zr-Nb.....	13
1.3.2 Sistema Zr-Hf.....	14
1.4 Aleación Zr-Nb-Hf.....	15
1.5 Técnicas de caracterización	17
1.5.1 Difracción de rayos X (DRX).....	17
1.5.2 Microscopía óptica.....	19
1.5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	20
1.5.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	22
1.5.5 Dispersión de energía de rayos X (EDS).....	23
1.5.6 Ensayo de compresión	24
1.5.7 Ensayo de dureza Vickers	26
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
2.1 Fabricación de la aleación	28
2.2 Obtención de las probetas	30
2.3 Caracterización por difracción de rayos X (DRX).....	32
2.4 Caracterización por microscopio óptico	33
2.5 Análisis de composición mediante EDS en SEM	34
2.6 Análisis de composición mediante EDS en TEM e identificación de fases.....	35
2.7 Pruebas de compresión.....	36
2.8 Ensayo de microdureza.....	37

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
3.1 Pesaje y fabricación de la aleación	39
3.2 Obtención de las probetas	40
3.3 Difracción de rayos X (DRX).....	41
3.4 Caracterización por microscopio óptico	42
3.5 Análisis mediante EDS en SEM.....	45
3.6 Análisis mediante EDS en TEM	47
3.7 Pruebas de compresión.....	51
3.8 Ensayo de dureza Vickers	53
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	54
TRABAJO FUTURO.....	55
BIBLIOGRAFÍA	56

Índice de figuras

Figura 1. Mecanismo GBS. [6]	5
Figura 2. (a) Dependencia de la velocidad de deformación con el esfuerzo de flujo y (b) el exponente de sensibilidad a la velocidad de deformación. [3].....	6
Figura 3. Diagrama de fases Zr-Nb. [20]	13
Figura 4. Diagrama de fases del sistema Zr-Hf. [20]	15
Figura 5. Metales de transición de la tabla periódica. Esquematización de la estructura cristalina en CNTP. [25].....	16
Figura 6. Diagrama de fases para el sistema ternario Zr-Hf-Nb a 1273 K. [26]	16
Figura 7. Difractogramas para materiales con distinta configuración atómica.[29]	18
Figura 8. Microscopio óptico de platina invertida.	19
Figura 9. Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido. [32]	21
Figura 10. Señales generadas cuando un haz de electrones de alta energía interactúa con un espécimen delgado. [35].....	22
Figura 11. Probetas de compresión. (a) abarrilamiento y (b) fractura a 45°. [38].....	25
Figura 12. Indentador Vickers. [42].....	27
Figura 13. Horno de arco eléctrico y crisol de cobre con la fundición de la aleación.....	29
Figura 14. (a) Horno de arco eléctrico MAM 1 y (b) crisol de cobre utilizado en la fabricación de probetas.	30
Figura 15. Probeta obtenida dentro del molde de cobre.....	31
Figura 16. Secciones en las que se dividió la probeta para las pruebas de caracterización.....	32
Figura 17. (a) Colocación de las muestras y (b) equipo de difracción de rayos X.....	33
Figura 18. Microscopio electrónico de barrido JEOL-7600 F.....	34
Figura 19. Muestras preparadas para su análisis.	35
Figura 20. (a) FIB y (b) Muestra preparada para TEM.....	36
Figura 21. (a) Equipo para ensayo de tensión y (b) Probeta ya ensayada.....	37
Figura 22. Equipo de microdureza Vickers con la muestra montada.....	38
Figura 23. Lingotes obtenidos.	40
Figura 24. Probetas obtenidas.	40
Figura 25. Difractograma de la aleación $Zr_{69}Nb_{21}Hf_{10}$	41
Figura 26. Micrografías a 10X sin ataque.....	42
Figura 27. Micrografía a 10X sin ataque, con microestructura revelada.	43
Figura 28. Micrografías reveladas sin ataque a 50X.	44
Figura 29. Microestructura para aleaciones Zr-Nb. (A) Zr-20Nb y (B) Zr-24Nb. [43]	44
Figura 30. Superficie de la muestra vista en SEM (espectro 1).....	45
Figura 31. Zonas analizadas mediante EDS. (a) Espectro 2 y (b) Espectro 4.	46
Figura 32. Superficie de la muestra vista en TEM.	48
Figura 33. Diferencia de contraste entre S1 y S2.	49
Figura 34. Patrón de difracción de electrones para la zona S1.....	50
Figura 35. Patrón de difracción de electrones para la zona S2.	51
Figura 36. Curva esfuerzo (σ) vs % de deformación ($\% \epsilon$) para la aleación.....	52

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades físicas, químicas y mecánicas del Zr. [8, 9].....	8
Tabla 2. Propiedades físicas, químicas y mecánicas del Nb. [12,13].....	10
Tabla 3. Propiedades físicas, químicas y mecánicas del Hf.[16].....	11
Tabla 4. Parámetros utilizados para las reglas de Hume-Rothery.[28]	17
Tabla 5. Muestras cilíndricas sólidas sugeridas en la norma ASTM E9-89. [39]	25
Tabla 6. Elementos pesados para fabricar los lingotes.....	39
Tabla 7. Masa antes y después de la fusión.....	39
Tabla 8. Composiciones obtenidas mediante EDS en SEM.	46
Tabla 9. Composiciones en %atómico de cada espectro señalado en la figura 26.	48
Tabla 10. Propiedades mecánicas obtenidas.....	53
Tabla 11. Microdureza Vickers.....	53

Abreviaciones y símbolos

Zr	Zirconio	Cr	Cromo
Nb	Niobio	CNTP	Condiciones normales de temperatura y presión
Hf	Hafnio	ΔH_{mez}	Entalpía de la mezcla
%at.	Porcentaje atómico	DRX	Difracción de rayos X
Bi	Bismuto	SEM	Scanning electron microscope (microscopía electrónica de barrido)
Sn	Estaño	ZrO	Óxido de zirconio
GBS	Grain Boundary Sliding (Deslizamiento de límite de grano)	LaB₆	Hexaboruro de lantano
σ	Esfuerzo	W	Tungsteno
ε	Deformación	TEM	Transmission electron microscope (microscopía electrónica de transmisión)
m	Exponente de sensibilidad a la deformación	EDS	Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía
g	Gramo	ASTM	American Society for Testings and Materials
K	Kelvin	mm	Milímetros
°C	Grado Celcius	mm²	Milímetros cuadrados
Å	Amstrong	N	Newtons
MPa	Megapascal	kg	Kilogramos
GPa	Gigapascal	nm	Nanometros
J	Jule	KeV	Kilo Electronvolt
w	Watt	mg	Miligramo
m	metro	mbar	Milibar
α	Fase alfa	A	Ampere
β	Fase beta	cm	Centímetro
ω	Fase omega	Ti	Titanio
hcp	Estructura cristalina hexagonal compacta	Ar	Argón
bcc	Estructura cristalina cúbico centrado en el cuerpo	FIB	Haz de iones localizado
ZrSiO₄	Mineral circón	Pa	Pascales
ZrO₂	Mineral badeleyita	μm	Micrómetros
ppm	Partes por millón	HV	Dureza Vickers
Fe	Hierro		

INTRODUCCIÓN

El mundo de los materiales siempre está en constante cambio gracias a diversos hallazgos e investigaciones acerca de propiedades físicas en diferentes campos de esta ciencia. Cada vez se tienen más registros acerca de nuevas aleaciones y/o variaciones en sus composiciones que muestran distintos comportamientos permitiendo ampliar el espectro de materiales a disposición de muchos campos en ingeniería.

Un claro ejemplo de los nuevos intereses en materiales son los vidrios metálicos, aleaciones nanocristalinas y aleaciones superplásticas, los cuales han sido estudiados más a fondo en los últimos años con el fin de lograr nuevas aleaciones, aplicaciones y productos que puedan seguir ayudando al ser humano, en su día a día.

La aleación Zr-Hf-Nb ha sido poco estudiada dentro del campo de los materiales y la metalurgia a pesar de las interesantes propiedades que presenta. Se han estudiado ya aleaciones binarias entre estos elementos, como la Hf-Zr o Zr-Nb, sin embargo, de la aleación ternaria se tienen pocos registros.

Existen reportes que mencionan la alta ductilidad de esta aleación, sin embargo, no hay informes que relacionen sus propiedades mecánicas con su microestructura. Debido a la falta de registros de las propiedades mecánicas de esta aleación es de interés científico y tecnológico evaluar su capacidad de deformación plástica, así como la influencia de cada uno de los elementos que la conforman.

En este trabajo se fabricó una aleación Zr₆₉Nb₂₁Hf₁₀ (%at), dicha composición se obtuvo mediante un software de empaquetamiento atómico presentando un 58% de empaquetamiento, se obtuvieron probetas utilizando el método de colada por succión en un horno de arco eléctrico a las cuales se les realizó la caracterización mecánica y estructural, empleando diversos métodos.

HIPÓTESIS

Si se evita la formación de fases intermetálicas en la estructura de la aleación, la deformación plástica aumentará.

OBJETIVO GENERAL

Caracterizar las propiedades mecánicas y estructurales de una aleación $Zr_{69}Hf_{10}Nb_{21}$ (%at), para relacionarlas con su capacidad de deformación plástica durante el ensayo de compresión.

Objetivos particulares

- Obtener los parámetros óptimos para fabricar la aleación ternaria $Zr_{69}Hf_{10}Nb_{21}$.
- Correlacionar la estructura de la aleación con las propiedades mecánicas obtenidas, para justificar la plasticidad.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Materiales superplásticos

Para hablar de materiales superplásticos es necesario definir primero el concepto de “superplasticidad”, es aquella capacidad que poseen algunos materiales policristalinos de experimentar de forma isótropa grandes compresiones o alargamientos antes de alcanzar la fractura. [1, 2]

Este fenómeno fue descrito por primera vez en 1912, aunque la historia de la superplasticidad podría datar a principios de la época de Bronce (2200 A.C) especulándose que los antiguos bronce de arsénico utilizados en Turquía ya eran materiales superplásticos. Fue hasta 1934 que utilizando una aleación Bi-Sn, Pearson demostró que determinados materiales eran capaces de alcanzar deformaciones inusualmente grandes, simultáneamente, por primera vez se mencionaba el deslizamiento de fronteras de grano como mecanismo principal de deformación superplástica. [2]

Para que un material presente grandes deformaciones plásticas antes de la falla, es necesario, además de condiciones específicas de temperatura y rapidez de deformación, una microestructura estable formada por granos finos y equiaxiados. Al tener una microestructura fina se facilitará la deformación, que se llevará a cabo mediante un mecanismo de resbalamiento de las fronteras de grano, de manera que los granos se deslizan entre sí, uno sobre otro, para incrementar su número en el sentido de la aplicación del esfuerzo. En cuanto a la forma de los granos, deben ser equiaxiales, para que entre las fronteras de grano se pueda experimentar una tensión de cizalla que provoque el deslizamiento. [1, 2]

Dentro del comportamiento superplástico se pueden diferenciar dos tipos, el primero suele denominarse superplasticidad ambiental o superplasticidad por tensiones internas, en este caso, el flujo plástico del material se ve acelerado como consecuencia de la contribución aditiva de las tensiones internas y externas, esto sucede sometiendo al material a una variación de condiciones ambientales, tales

como la temperatura, la cual debe variarse cíclicamente en un intervalo por encima y debajo de una transformación de fase. [3]

El segundo tipo, conocido como superplasticidad estructural, es observado en materiales de grano fino, siendo este el más estudiado y de mayor importancia tecnológica, teniendo en cuenta que la mayoría de los materiales policristalinos incluyendo los metales, cerámicos y materiales compuestos, pueden ser transformados a un estado superplástico mediante una apropiada preparación estructural (refinamiento de grano). [1]

Las principales aplicaciones de la superplasticidad son la soldadura por difusión (soldadura en estado sólido) y el conformado superplástico, esta última aplicación ha estado en constante evolución como consecuencia de diversos hallazgos, principalmente el descubrimiento de la superplasticidad en materiales compuestos de matriz metálica y materiales difíciles de conformar (nanocristalinos y cerámicas).[2]

La ventaja de estos materiales es que pueden ser usados para producir componentes de formas muy complejas en una sola operación, lo que conlleva una reducción de costes y del tiempo de producción. Las piezas fabricadas mediante conformado superplástico tienen una estructura bastante homogénea y son más ligeras, sin embargo, el material de partida suele ser costoso y el espesor de las piezas no es uniforme. [4]

1.1.1 Aspectos mecánicos

El mecanismo de deformación que se reconoce como dominante en el fenómeno de superplasticidad es conocido por el nombre de Grain Boundary Sliding (GBS), este permite alcanzar grandes deformaciones macroscópicas del orden de cientos por ciento sin la observación de cambios apreciables en la forma y el tamaño de los granos (Figura 1). A su vez, este mecanismo se asocia con procesos de acomodamiento, que involucran la migración de fronteras de grano, rotación de grano, difusión o movimiento de dislocaciones. [5, 6]

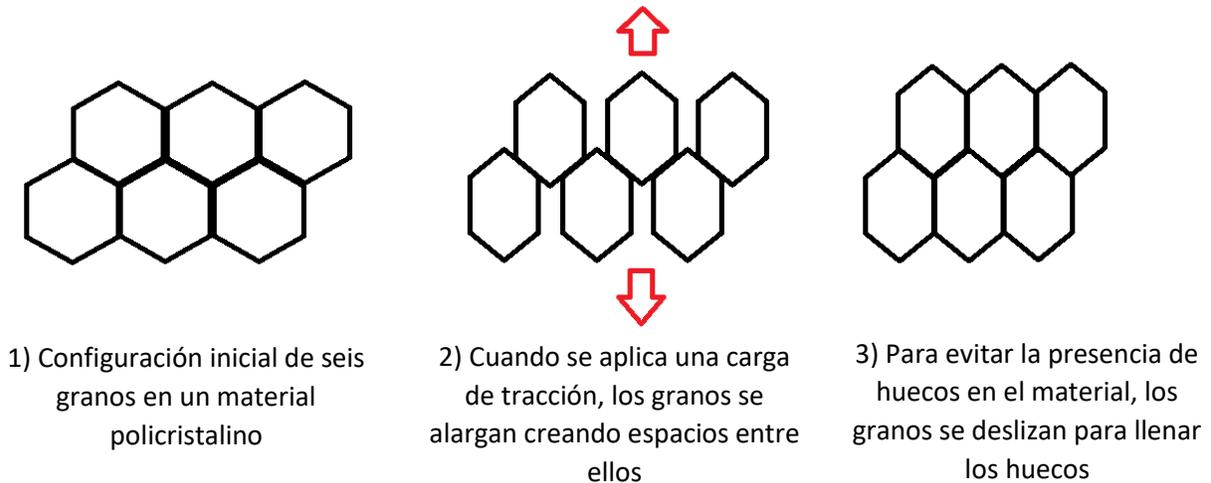


Figura 1. Mecanismo GBS. [6]

Para investigar la respuesta mecánica de los materiales superplásticos, durante los ensayos de tracción o compresión se mantiene constante la velocidad de deformación con el fin de conocer el máximo alargamiento o la máxima reducción de área del material, y varía cuando se requiere determinar el exponente de sensibilidad a la velocidad de deformación, posteriormente los datos de carga uniaxial y alargamiento o reducción de área son convertidos en una gráfica esfuerzo-deformación. Las gráficas de $\ln\sigma$ - $\ln\epsilon$ que se muestran en la Figura 2 a deformación constante, son obtenidas de las gráficas de esfuerzo-deformación y describen en general el comportamiento mecánico típico de un material superplástico. [3]

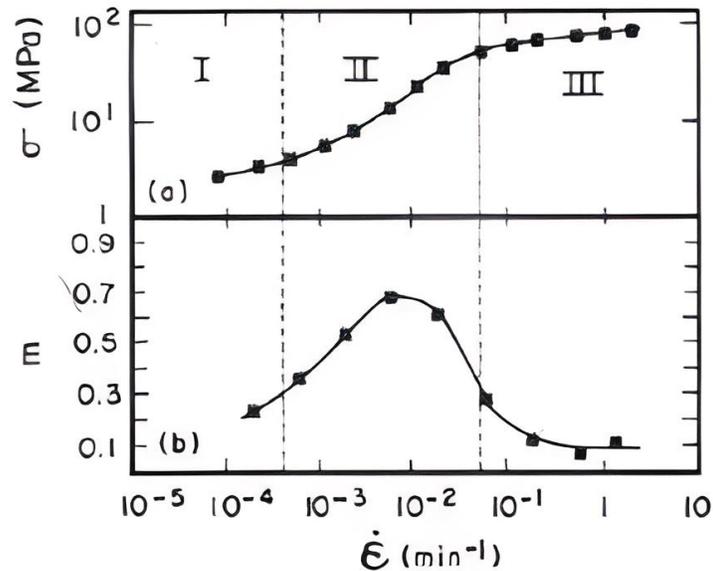


Figura 2. (a) Dependencia de la velocidad de deformación con el esfuerzo de flujo y (b) el exponente de sensibilidad a la velocidad de deformación. [3]

Este tipo de materiales presentan un comportamiento caracterizado por una curva sigmoïdal que usualmente es dividida en tres regiones basadas en la sensibilidad a la velocidad de deformación (Figura 2a). En el origen del comportamiento, etapa I, a bajas velocidades de deformación la evidencia experimental disponible es limitada y contradictoria, no obstante, el comienzo de un comportamiento superplástico se puede observar a partir de la etapa II, en donde el deslizamiento de límite de grano y la rotación de grano tienen una importante contribución al total de deformación que se presente en el material. Por último, se tiene la región de altas velocidades de deformación, etapa III, en esta región las deformaciones contenidas conducen a la observación de líneas de deslizamiento y al desarrollo de altas densidades de dislocaciones, además de que la textura cristalográfica incrementa, lo que significa que existe una elongación del grano durante la deformación. [3, 7]

Para un metal superplástico la ductilidad observada varía sustancialmente dentro de un rango de deformaciones, existirá un máximo de ductilidad para una velocidad de deformación en específico, que posteriormente comenzará a disminuir conforme se incremente la velocidad de deformación (Figura 2b). El factor que se relaciona

con este comportamiento es el exponente de sensibilidad a la deformación (ec.1), denominado como “ m ”, el cual también es la pendiente de la curva [4]:

$$m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \quad (\text{ec.1})$$

Donde σ es el esfuerzo y $\dot{\epsilon}$ la velocidad de deformación.

En un comportamiento superplástico, m debe ser mayor o igual a 0.3 y para la mayoría de los materiales superplásticos, se encuentra en un rango de 0.3 a 0.8. Otro factor importante que afecta la superplasticidad es la temperatura ya que al incrementarla es posible aumentar el valor máximo de m ubicándolo a velocidades de deformación más altas. [7]

1.2 Zirconio (Zr), Niobio (Nb) y Hafnio (Hf) como elementos

1.2.1 Zirconio

El zirconio o circonio (Zr) es un elemento químico ubicado en el periodo 5, grupo 4 de la tabla periódica, clasificado como un metal de transición; de número atómico 40 y peso atómico relativo de 91.224 g/mol se trata de un metal blanco grisáceo con una dureza elevada y resistente a la corrosión. Este elemento fue descubierto en 1789 por el químico alemán Martin Kalproth al analizar una muestra de una variación del zircón conocida como jargón procedente de Sri Lanka. Sin embargo, fue el químico de origen sueco Jöns Jacob Berzelius quien logró aislarlo por primera vez en estado impuro en 1824. [8]

El zirconio presenta dos fases estables en estado sólido y presión atmosférica. La fase de baja temperatura se denomina alfa (α), tiene una estructura hcp con una relación entre parámetros de red $c/a < 1.63$ y resulta estable hasta 1136 K. A temperaturas superiores, la fase estable tiene estructura bcc y es denominada beta (β). A elevadas presiones se puede encontrar una tercera fase denominada omega (ω).

(ω).[9] En la tabla 1 se presentan algunas de las principales propiedades físicas, químicas y mecánicas del zirconio.

Tabla 1. Propiedades físicas, químicas y mecánicas del Zr. [8, 9]

Propiedad	Valor
Estructura cristalina	hcp < 870°C bcc > 870°C
Masa atómica	91.224 g/mol
Densidad	6.53 g/cm ³
Electronegatividad	1.33
Radio iónico	0.79 Å
Dureza Vickers	150
Resistencia a la tensión	330 MPa
Módulo de Young	94.5 GPa
Punto de ebullición	4377 °C
Punto de fusión	1852 °C
Capacidad calorífica específica	0.285 J/g°C
Calor de fusión	251 J/g
Conductividad térmica	16.7 W/(m*K)

Entre los elementos de la corteza terrestre, el zirconio ocupa el decimoctavo puesto en cuanto a abundancia. Sin embargo, este elemento en particular no se encuentra en la naturaleza en estado puro sino en combinación. [10]. Los minerales más importantes en los que se encuentra son el silicato de zirconio de nombre circón ($ZrSiO_4$) y la badeleyita (ZrO_2), este último también conocido como óxido de zirconio, presenta una estructura cristalina monoclinica a temperatura ambiente cuando se encuentra en estado puro, que se transforma en fases de tipo tetragonal y cúbicas al aumentar la temperatura. [11]

En su mayor parte el zirconio se emplea en procesos de alta temperatura en la industria química debido a su extraordinaria resistencia a la corrosión. Es

especialmente adecuado para fabricar piezas de instalaciones químicas como lo son válvulas, tuberías, bombas e intercambiadores de calor. En la industria aeroespacial, se utiliza para la fabricación de vehículos de alta resistencia térmica, además de que también se emplea como material de recubrimiento en componentes de motores de jets y turbinas de gas estacionarias. También, ya que este metal no es atacado por neutrones, el zirconio se utiliza como material envolvente de elementos combustibles en reactores nucleares. Por otro lado, en medicina, compuestos de este elemento se emplean en implantes dentales, prótesis y como material de reconstrucción ósea. [8]

1.2.2 Niobio

En 1801 un químico inglés llamado Hatcher afirmaba haber encontrado un elemento nuevo al que llamó columbio, aislando el óxido del mineral columbita (FeNb_2O_6). Al principio, se pensaba que el tantalio y el niobio eran un mismo elemento, hasta que H. Rose en 1844 mostraba que había dos elementos distintos involucrados en el mismo mineral. No fue hasta 65 años más tarde cuando C.W. Bomstrand consiguió aislar por primera vez el niobio metálico impuro. [12]

El niobio (Nb) elemento químico ubicado en el periodo 5, grupo 5 de la tabla periódica, es un metal de transición blando y dúctil, poco abundante y de apariencia gris brillante con número atómico 41 y peso atómico de 92.906 g/mol. A continuación, en la tabla 2 se presentan algunas propiedades físicas, químicas y mecánicas de este elemento.

Tabla 2. Propiedades físicas, químicas y mecánicas del Nb. [12,13]

Propiedad	Valor
Estructura cristalina	bcc
Masa atómica	92.90 g/mol
Densidad	8.60 g/cm ³
Electronegatividad	1.6
Radio iónico	0.690 Å
Dureza Vickers	80
Resistencia a la tensión	300 MPa
Módulo de Young	103 GPa
Punto de ebullición	4744 °C
Punto de fusión	2468 °C
Capacidad calorífica específica	0.272 J/ (g°C)
Calor de fusión	290 J/g
Conductividad térmica	52.3 W/(m*K)

El niobio tiene una abundancia en la tierra de 20 ppm, relativamente pequeña, ocupando el puesto 32° y presenta muchos estados de oxidación que van desde -1 a 5, siendo este último el más estable. Además, el niobio no se encuentra en estado libre, teniendo una fuerte afinidad geoquímica con el tantalio, que se asocian de manera restringida y se suelen encontrar juntos. En la naturaleza existen más de 90 especies conocidas para este par de elementos, destacando la columbita, la columbita-tantalita (coltán) o la euxenita ((Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)₂O₆). [13]

El niobio metálico de pureza del 99% tiene propiedades superconductoras y elevada resistencia a la corrosión, es usado para la fabricación de cables que equipan aparatos de resonancia magnética y aceleradores de partículas. Este elemento se utiliza sobre todo en aleaciones, la mayor parte en acero (ferroniobio) ya que aumenta su resistencia, mejora su ductilidad y evita la propagación de grietas permitiendo la fabricación de estructuras más delgadas. [14] Otras aplicaciones incluyen su uso en soldadura, industrias nucleares, electrónica, óptica, numismática

y joyería (en estas dos últimas la baja toxicidad del elemento y su capacidad para ser coloreado por anodización son ventajas particulares). [15]

1.2.3 Hafnio

El hafnio (Hf) es un elemento químico que se encuentra ubicado en el periodo 6, grupo 4 de la tabla periódica, se trata de un metal de transición con número atómico 72 y peso atómico relativo de 178.49 g/mol.

Este elemento fue descubierto en 1923, por Dirk Coster y George Hevesy en la Universidad de Copenhague en Dinamarca, fue el penúltimo de los elementos estables en ser descubierto y el primero de todos identificado mediante análisis de rayos X. Fue nombrado “hafnio” en honor al antiguo nombre en latín de esa ciudad (Hafnia). [16] En la tabla 3 se presentan algunas propiedades físicas, químicas y mecánicas de principal interés.

Tabla 3. Propiedades físicas, químicas y mecánicas del Hf.[16]

Propiedad	Valor
Estructura cristalina	hcp < 1760°C bcc > 1760 °C
Masa atómica	178.49 g/mol
Densidad	13.31 g/cm ³
Electronegatividad	1.3
Radio iónico	0.780 Å
Resistencia a la tensión	485 MPa
Punto de ebullición	3100 °C
Punto de fusión	2207-2247 °C
Capacidad calorífica específica	0.144 J/ g°C
Conductividad térmica	22.0 W/(m*K)

Este elemento es químicamente parecido con el zirconio y en la naturaleza es posible encontrarlo oculto en sus minerales en concentraciones entre 1 y 5%. Actualmente, es producido mediante la reducción de tetracloruros de hafnio con sodio o magnesio. Su presencia en la corteza terrestre se estima entre unos 3 y 5.3 ppm y proviene principalmente de Australia y Sudamérica. [16, 17]

Por su resistencia térmica, mecánica y química tiene aplicaciones nucleares, como lo son las barras de control para reactor. Es capaz de formar cerámicas refractarias o superaleaciones en conjunto con otros metales, las cuales son muy duras, resistentes al desgaste y soportan condiciones extremas ideales para su uso en la industria aeroespacial, en herramientas de corte de alta velocidad o en boquillas de sopletes de plasma. [17]

1.3 Aleaciones de zirconio

Los desarrollos de las principales aleaciones de base zirconio se centraron en la industria nuclear y datan de fines de los años 50 y comienzos de los 60. Las propiedades más destacadas de estas aleaciones son la excelente resistencia a la corrosión en agua a presión y vapor de agua, la buena combinación de propiedades mecánicas y ductilidad a temperaturas moderadas (300-400 °C) y baja absorción de neutrones [18].

Estas propiedades en conjunto son las que hacen de las aleaciones de zirconio unas de las más usadas en la industria química. Se dividen principalmente en tres familias, aunque pueden existir más. [19]:

1. Aleaciones Zr-Sn o Zircaloy
2. Aleaciones Zr-Sn-Nb-Fe-Cr
3. Aleaciones Zr-Nb

El Zry-2 y Zry-4 de la familia Zr-Sn, son aleaciones desarrolladas con el fin de mejorar las propiedades del zirconio ya que en general poseen mayor resistencia mecánica y una menor ductilidad que el elemento puro. En esta familia, los

elementos aleantes forman compuestos intermetálicos que juegan un papel importante en la resistencia a la corrosión, generalmente son forjadas en la región del beta zirconio y luego tratadas térmicamente a una temperatura de 1065°C para después ser templadas en agua. Las aleaciones Zr-Sn-Nb-Fe-Cr se desarrollaron como una alternativa posterior a la primera familia en una búsqueda por mejorar las propiedades mecánicas, particularmente en las vainas de elementos combustibles. Finalmente, la última familia de aleaciones Zr-Nb fueron una alternativa específicamente para la Zry-2 debido al deterioro que sufrían las propiedades de esta aleación por el ingreso de hidrógeno proveniente de la radiólisis del agua refrigerante. [18] Dado a la aleación tratada durante esta tesis son de interés los sistemas Zr-Nb y Zr-Hf.

1.3.1 Sistema Zr-Nb

La aleación Zr-Nb tiene una gran importancia, como se mencionó anteriormente, en la industria nuclear. Para explicar las fases contenidas en este sistema se muestra a continuación el diagrama de fases correspondiente (Figura 3).

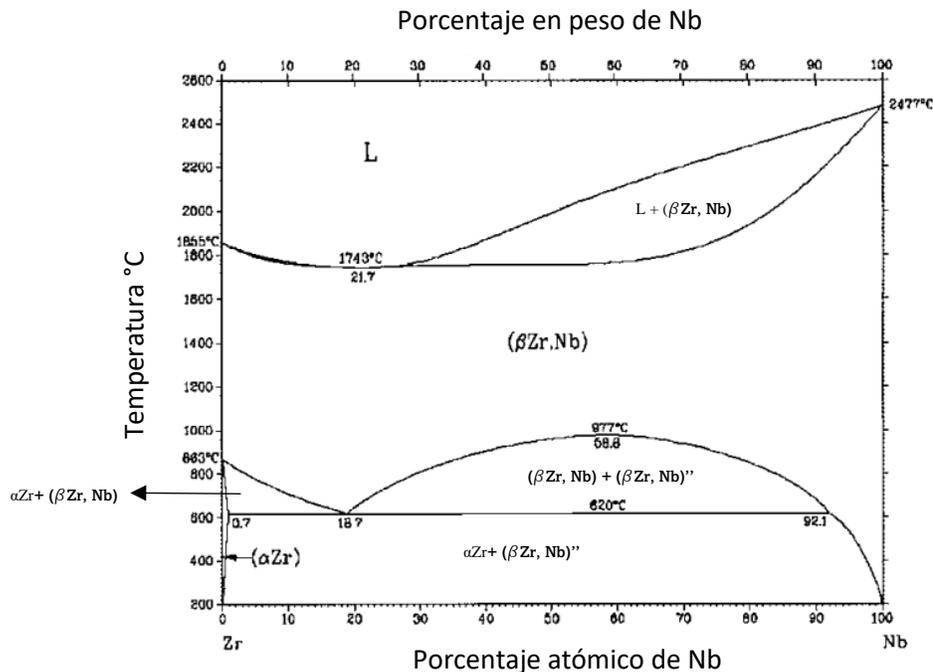


Figura 3. Diagrama de fases Zr-Nb. [20]

En el diagrama, las curvas de liquidus y solidus muestran un punto mínimo donde la aleación funde en forma congruente (21.7%at. a 1743°C). A partir de ahí en el estado sólido existe una región monofásica donde la solubilidad es casi total, llamada β , que presenta una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc), esta fase se puede encontrar en todo el rango de composiciones y temperaturas comprendidas desde 977°C hasta los 1743°C. A 977°C y 58.8% en peso de Nb se presenta una brecha de miscibilidad de la fase $\beta\text{Zr}+\beta\text{Nb}$. Existe además una reacción monotectoide a 18.7%at. de Nb a 620°C $\beta\text{ZrNb} \rightarrow (\alpha\text{Zr} + \beta\text{Nb})$ que da lugar a la existencia conjunta de la fase α -Zr hexagonal compacta (hcp) con la fase βNb cúbica centrada en el cuerpo (bcc) hasta temperatura ambiente. Finalmente, también existe una transformación alotrópica en Zr puro a 863°C de $\beta\text{Zr} \rightarrow \alpha\text{Zr}$, esta transformación sufrirá importantes modificaciones en cuanto a temperatura y solubilidad del Nb en el αZr con la contaminación de oxígeno. [21]

1.3.2 Sistema Zr-Hf

El Hf y el Zr son elementos que se encuentran juntos en la naturaleza, ambos pertenecen al grupo IV de la tabla periódica y tienen propiedades muy similares, su separación completa es extremadamente difícil así que generalmente una pequeña cantidad de Hf o Zr está contenida en el otro. Teniendo en cuenta lo anterior, el diagrama de fases Zr-Hf (Figura 4) normalmente es considerado como una situación de soluciones casi ideales. Existe un acuerdo general sobre las características principales del diagrama de fases Zr-Hf. En la fase líquida (L) hay completa miscibilidad. En estado sólido, existen: (a) una fase bcc de alta temperatura y (b) una fase hcp de baja temperatura. Ambas fases se extienden de 0 a 100%Hf. No se han informado reacciones de ordenamiento en estado sólido. Las transformaciones de equilibrio $\alpha \leftrightarrow \beta$ y $\beta \leftrightarrow L$ son incongruentes para cada composición de la aleación. [22, 23]

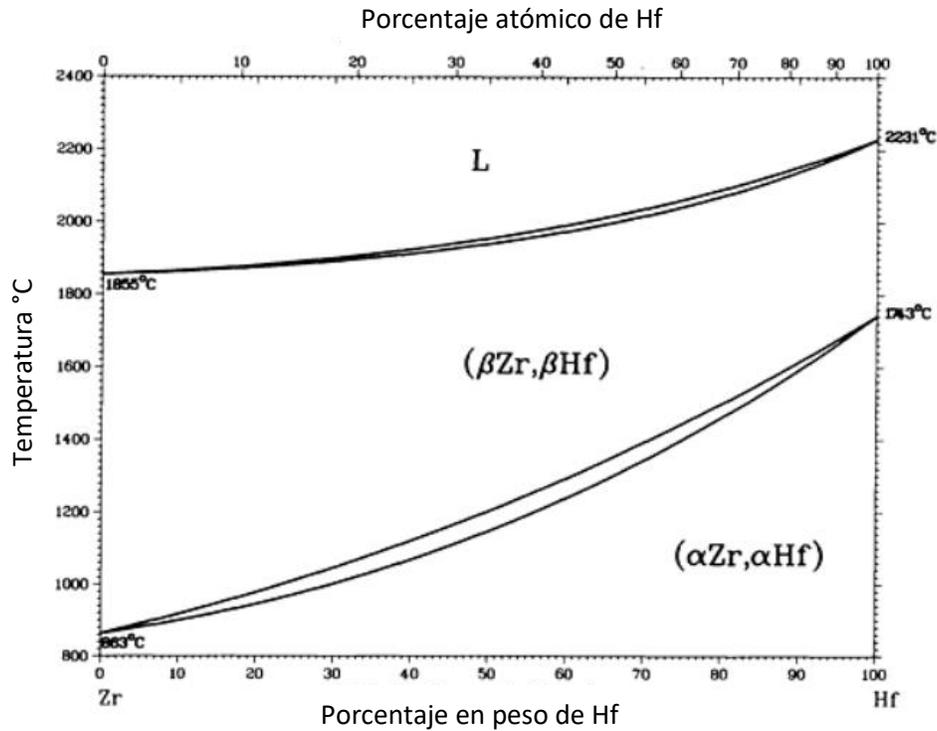


Figura 4. Diagrama de fases del sistema Zr-Hf. [20]

1.4 Aleación Zr-Nb-Hf

El sistema Zr-Nb-Hf muestra características particulares de gran interés. Se trata de una aleación que según estudios anteriores presenta un amplio rango de deformación plástica a pesar de tratarse de una aleación cristalina. Los elementos que constituyen a este sistema se encuentran muy próximos en la tabla periódica. Para el caso de Nb (grupo V) se trata de una estructura cristalina bcc estable desde 298 K mientras que el Zr y el Hf (grupo IV) muestran una estructura hcp a esta misma temperatura y bcc a altas temperaturas (figura 5). En este caso también es importante mencionar que el niobio actúa como estabilizador del Zr y del Hf, cristalizando en la estructura bcc y formando una solución sólida. [24, 25]

		Grupo									
		III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Serie	3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Rd	Rh	Pd	Ag	Cd
	5d		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Figura 5. Metales de transición de la tabla periódica. Esquematación de la estructura cristalina en CNTP. [25]

En la Figura 6 se muestra el diagrama de fases del sistema ternario Zr-Hf-Nb en donde se indica la formación de la solución sólida bcc para un amplio rango de composiciones en 1273 K. La región triangular limitada por las líneas punteadas corresponde a $Zr_{25+x}Hf_{25+y}Nb_{25+z}$ ($x \geq 0, y \geq 0, z = 25 - x - y, z \geq 0$) la cual es una aleación con una relación aproximadamente equiatómica de Zr, Hf y Nb. [26]

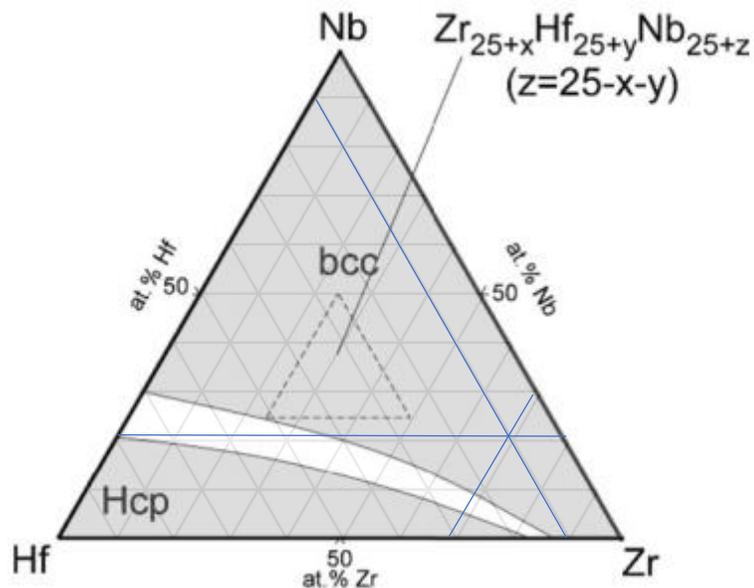


Figura 6. Diagrama de fases para el sistema ternario Zr-Hf-Nb a 1273 K. [26]

La composición trabajada en esta tesis ($Zr_{69}Nb_{21}Hf_{10}$) también se encuentra señalada en azul en la Figura 6, donde el diagrama de fases indica una estructura cristalina bcc.

Según Takeuchi e Inoue [27] la entalpía de mezcla (ΔH_{mez}) muestra cero y/o pequeños valores positivos, lo que indica la tendencia del sistema para formar una solución sólida sin compuestos intermetálicos o fases amorfas. Además de que la aleación ternaria cumple con las reglas de Hume-Rothery [28] para la formación de soluciones sólidas (Tabla 4).

Tabla 4. Parámetros utilizados para las reglas de Hume-Rothery.[28]

Elemento	Parámetro				
	Diámetro (pm)	Diferencia de diámetro* (%)	Electronegatividad de Pauling	Estructura cristalina	Valencia
Zr	318	Solvente	1.33	bcc a altas temperaturas	4
Nb	292	8.17	1.60	Bcc	3,5
Hf	312.8	1.66	1.30	bcc a altas temperatura	4

*La diferencia de diámetro atómico fue calculada tomando al Zr como el solvente.

1.5 Técnicas de caracterización

1.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de análisis que permite determinar la geometría tridimensional de los materiales y se fundamenta en el fenómeno de difracción, que consiste en el curvado aparente de las ondas cuando encuentran un obstáculo y su dispersión. Es posible utilizar esta técnica para conocer la naturaleza de la estructura cristalina de un material debido a que, en el espectro electromagnético, los rayos X cuentan con longitudes de onda similares a las distancias interatómicas de la materia. Entre sus muchas aplicaciones, las más

destacadas son la identificación de fases, determinación de pureza de muestras, medida de tensiones, análisis cuantitativo, determinación de estructuras cristalinas, estudio de texturas, entre otras. [29]

La ley que describe al fenómeno de difracción es la Ley de Bragg (ec.2), la cual establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción; donde n se denomina orden de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, d la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos hkl y θ representa el ángulo de incidencia de los rayos X con la familia de planos. [30]

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (\text{ec.2})$$

Para cada conjunto de planos se producirá la difracción a un ángulo de Bragg diferente dando lugar a una serie de conos de difracción, como resultado se obtiene un conjunto de todos los máximos de difracción que genera un material cristalino, lo que constituye una huella de la estructura cristalina propia de cada fase presente en un material a lo que se le llama diagrama de difracción de rayos X o difractograma. [31]

En la Figura 7 se pueden apreciar diversos ejemplos de difractogramas, en donde se aprecia la diferencia para cada tipo de material en la forma de los picos, mientras que para un material cristalino se obtendrán picos más pronunciados, para un material amorfo los difractogramas serán caracterizados por la presencia de picos ensanchados, debido a la baja intensidad de difracción.[29]

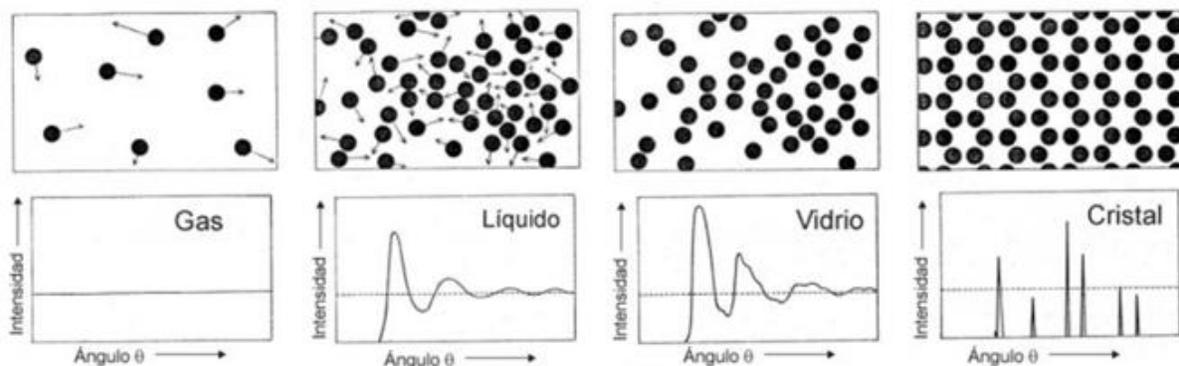


Figura 7. Difractogramas para materiales con distinta configuración atómica.[29]

1.5.2 Microscopía óptica

La microscopía óptica es una de las técnicas más utilizadas en cuanto a caracterización de materiales, ya que ayuda a obtener información acerca de la topografía de la pieza. Para obtener un buen análisis microscópico es importante tomar en cuenta la representatividad de los resultados, por tanto, es necesario que estos vengan acompañados de una descripción detallada de formas y tamaños. Así, en un estudio, se deberá contar con una serie de imágenes de la muestra en varias zonas o puntos representativos para obtener información suficiente que permita la correcta caracterización de ella. [32]

Para muestras metálicas el microscopio que se utiliza es de platina invertida (Figura 8) esto es debido a que las muestras se preparan de tal forma que la superficie queda a modo espejo, por lo que, se aprovecha la propiedad de reflexión de cada una de las distintas regiones de la microestructura, observándose distintos contrastes en la imagen obtenida.



Figura 8. Microscopio óptico de platina invertida.

Para que un análisis mediante microscopía óptica pueda ser llevado a cabo con éxito en cuanto al campo metálico de los materiales, las muestras deberán prepararse con ciertas especificaciones para así poder obtener la mayor información posible, acerca de la microestructura del material.

La preparación metalográfica comienza en el seccionamiento de la pieza metálica en porciones pequeñas que sean fáciles de observar al microscopio, algunas requieren ser montadas en resina o en baquelita para que el proceso de desbaste sea más sencillo y cómodo; posteriormente se lleva a cabo el desbaste utilizando lijas de carburo de silicio de distinto tamaño de grano y finalmente el pulido a espejo empleando paños y abrasivos como la alúmina o pasta de diamante, por mencionar algunos. [30]

Cuando en la superficie de la muestra finalmente se logra un acabado a espejo entonces es de interés observar su microestructura, para ello se revela con un reactivo químico apropiado. Los átomos situados a lo largo de los límites de grano son más reactivos y se disuelven con mayor velocidad que los granos. Estos surcos se hacen visibles en la observación microscópica porque reflejan la luz según un ángulo distinto al de los granos. [33] El ataque químico ya mencionado se realiza de acuerdo con la norma ASTM E407-07 donde se indica el ácido o mezcla de ácidos que debe utilizarse o prepararse en su caso para la correcta revelación microestructural, en ella también se indican los tiempos de inmersión.

1.5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un tipo de microscopio que produce imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia.

En el SEM un haz de electrones es generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente, posteriormente un campo eléctrico generado por un par de placas se encarga de focalizar el haz y condensarlo para, por último, en su camino hacia la muestra, ser deflectado hacia un punto con ayuda de bobinas electromagnéticas, de manera que estas permitan realizar un barrido en la zona que se desea estudiar.[32] En la figura 9 se pueden apreciar los elementos del microscopio además de una esquematización sencilla de su funcionamiento.

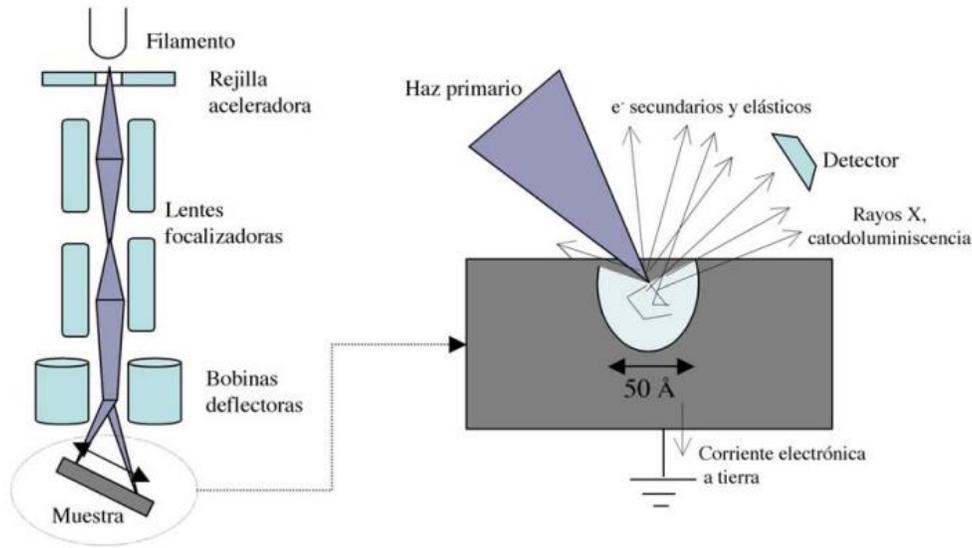


Figura 9. Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido. [32]

Para generar las imágenes de alta resolución el microscopio cuenta con un filamento que puede ser de tungsteno (W), hexaboruro de lantano (LaB_6) o de emisión de campo (W y cubierta de ZrO), encargado de generar el haz de electrones que tendrá interacción con la superficie de la muestra, los electrones emitidos a partir de la interacción serán recogidos con ayuda de los distintos detectores: de electrones secundarios, de electrones retrodispersados o de rayos X característicos que posee el microscopio, es importante mencionar que la elección apropiada éstos, facilitará la obtención de la imagen con la información que se requiere. [34]

La principal ventaja de este microscopio es la facilidad en su manejo combinada con una buena resolución, gracias a que las imágenes que se obtienen presentan una amplia profundidad de campo es posible estudiar muestras que presentan rugosidades o microcristales. Dentro de los inconvenientes se encuentra que, si la muestra no es capaz de liberarse de los electrones que llegan derivándolos a tierra, estos se acumulan localmente, creando una carga negativa localizada en la superficie, este problema se soluciona recubriendo la muestra a estudiar con una pequeña capa de oro o carbono, también es posible aterrizar los electrones hacia el

portamuestras (generalmente hecho de aluminio) con ayuda de una cinta conductora de cobre. [33,34]

1.5.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión es un tipo de microscopio que en esencia funciona de igual manera que el de barrido, con la única diferencia de que la señal que se utiliza para formar imágenes proviene de los electrones transmitidos a través de la muestra.

Los electrones son un tipo de radiación ionizante, que es el término general que se le da a la radiación que es capaz de eliminar los electrones de la capa interna, estrechamente unidos del campo de atracción del núcleo, transfiriendo parte de su energía a átomos individuales en la muestra. Una de las ventajas de utilizar radiación ionizante es que produce una amplia gama de señales secundarias a partir de la muestra y algunas de ellas se resumen en la figura 10. Para localizar estas señales es necesario que el TEM produzca un haz de electrones muy pequeño, normalmente <5 nm y, en el mejor de los casos, $<0,1$ nm de diámetro. [35]

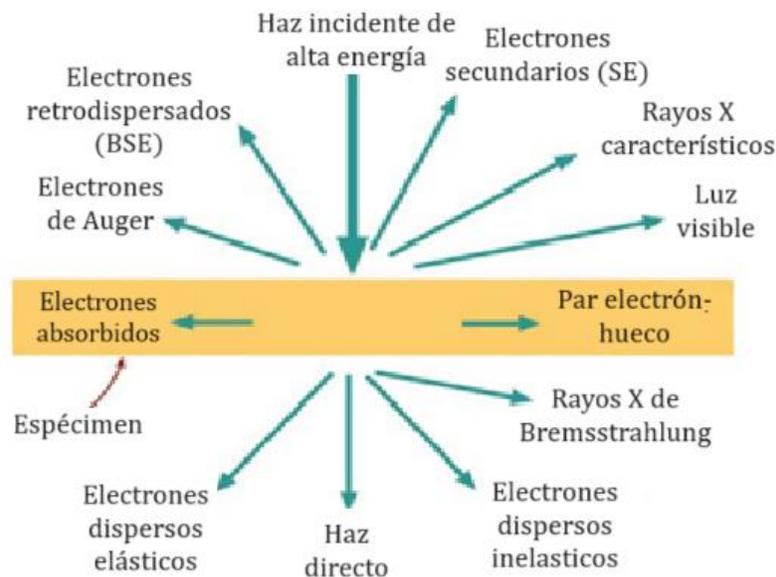


Figura 10. Señales generadas cuando un haz de electrones de alta energía interactúa con un espécimen delgado. [35]

Ya que el proceso de absorción electrónica por un medio resulta muy eficiente, los electrones que son transmitidos a través de la muestra son muy pocos, es por ese motivo que la energía del haz electrónico incidente debe ser muy alta, alrededor de 80-400 KeV. La combinación de la alta energía del haz y la máxima reducción en el espesor de la muestra, al orden de nm, ya que se encontrará inmersa en la lente objetiva del microscopio, brindará la intensidad suficiente como para formar una imagen. [32]

Mediante microscopía electrónica de transmisión es posible tener acceso a dos tipos de imágenes: una directa de la estructura de la muestra que se estudia y otra del diagrama de difracción producido por los electrones al atravesar un medio ordenado. Las imágenes de difracción que se obtienen son un conjunto de puntos con la simetría cristalina, la inversión de estas mediante métodos de transformada de Fourier da directamente una visión de la muestra en la que se pueden llegar a observar planos atómicos internos de un material o capa delgada. Por lo tanto, un TEM puede producir imágenes de resolución atómica, puede generar una variedad de señales que informan sobre la química y cristalografía de la muestra, y siempre puede producir imágenes enfocadas. [32, 35]

1.5.5 Dispersión de energía de rayos X (EDS)

La espectroscopía de rayos X de dispersión de energía, conocida por sus siglas como EDX o EDS es una técnica analítica con la cual es posible la caracterización química de los materiales. En esta técnica los electrones centrales de la muestra son excitados a estados de alta energía por el haz de electrones de un microscopio electrónico (puede ser SEM o TEM), lo que crea una vacante de baja energía en las estructuras electrónicas de los átomos. Los electrones emiten rayos X a medida que transitan a estados de menor energía y son estos rayos X los que se están midiendo en EDS. [36]

Para cada elemento, a medida que sus estados desocupados de menor energía son rellenados, emiten un conjunto diferente de rayos X, estas emisiones son medidas

para obtener información tanto cuantitativa como cualitativamente sobre la composición cercana a la superficie de la muestra. Mediante el análisis cualitativo es posible determinar los elementos presentes en la muestra (no estequiométricamente), este análisis se apoya en estándares empíricos que se cree se asemejen a la composición sospechada; los picos en el espectro se emparejan con picos de la literatura (estándares) donde comúnmente es posible encontrar tabuladas las energías de transición de núcleo para todos los elementos naturales. Por otro lado, el análisis cuantitativo es la determinación estequiométrica de la muestra, este análisis requiere alrededor de 40,000 recuentos de cada elemento para reducir el error en las lecturas al 1%. [36, 37]

Para realizar EDS se pueden emplear tanto microscopio electrónico de barrido como microscopio electrónico de transmisión, donde el TEM resulta un poco más ventajoso al utilizar muestras muy delgadas que permiten un menor volumen de interacción dando como resultado mayor resolución espacial del análisis. [36]

1.5.6 Ensayo de compresión

El comportamiento mecánico de un material refleja la relación entre la fuerza aplicada y la respuesta del material (su deformación). Para caracterizar las propiedades mecánicas de un material es común realizar ensayos de laboratorio, en donde se reproducen condiciones de servicio a las que serán sometidos hasta donde sea posible. Los principales factores que se consideran para la realización de los ensayos son la naturaleza de la carga aplicada, su duración y las condiciones del medio como presiones o temperaturas. [24]

El ensayo de compresión es entonces un método de caracterización mecánica en el que se aplican cargas estáticas a la probeta, en la dirección de su eje longitudinal. Al ensayar materiales dúctiles generalmente no existe una fractura, pero la probeta adquiere una forma de barril (Figura 11a), en caso de que se llegue a la rotura del material ensayado (lo que es habitual en materiales frágiles), ésta se produce según

planos inclinados a 45° (Figura 11b) ya que se producen en las máximas tensiones de corte o en forma de grietas. [38]

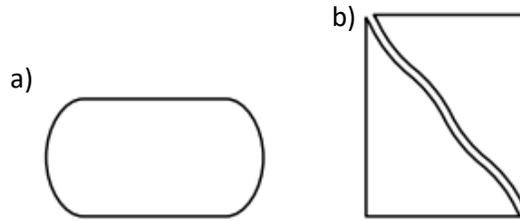


Figura 11. Probetas de compresión. (a) abarrilamiento y (b) fractura a 45°. [38]

Los ensayos de compresión se encuentran normalizados según la norma ASTM E9-89, en ella se pueden encontrar especificaciones importantes como las medidas sugeridas para muestras cilíndricas (tabla 5).

Tabla 5. Muestras cilíndricas sólidas sugeridas en la norma ASTM E9-89. [39]

Muestras	Diámetro		Longitud		Relación L/D aproximada
	in.	mm	in.	mm	
Corta	1.12 ± 0.01	30.0 ± 0.2	1.00 ± 0.05	25. ± 1.	0.8
	0.50 ± 0.01	13.0 ± 0.2	1.00 ± 0.05	25. ± 1.	2.0
Mediana	0.50 ± 0.01	13.0 ± 0.2	1.50 ± 0.05	38. ± 1.	3.0
	0.80 ± 0.01	20.0 ± 0.2	2.38 ± 0.12	60. ± 3.	3.0
	1.00 ± 0.01	25.0 ± 0.2	3.00 ± 0.12	75. ± 3.	3.0
	1.12 ± 0.01	30.0 ± 0.2	3.38 ± 0.12	85. ± 1.	3.0
Larga	0.80 ± 0.01	20.0 ± 0.2	6.38 ± 0.12	160 ± 3.	8.0
	1.25 ± 0.01	32.0 ± 0.2	12.50 min	320 min	10.0

Con los resultados de esta prueba se obtiene una curva esfuerzo vs deformación, para ello deben realizarse los cálculos pertinentes. Para calcular el esfuerzo:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

Donde: σ es el esfuerzo en [MPa]
F es la carga aplicada en [N]
 A_0 el área inicial de la probeta en [mm²]

Y para la deformación:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100$$

Donde: ε es la deformación (adimensional)
 L_0 es la longitud inicial de la probeta en [mm]
 L_i la longitud instantánea en [mm]

Una vez que se obtiene la curva de esfuerzo vs deformación es posible determinar ciertas propiedades mecánicas como lo son el límite elástico, el módulo de Young, el esfuerzo máximo, el % de deformación elástica y el % de deformación plástica.

1.5.7 Ensayo de dureza Vickers

El ensayo de dureza Vickers es un método con el que se mide la dureza de los materiales, tiene varias clasificaciones entre las cuales se encuentra la microdureza, esto quiere decir que su rango de carga va de los 0.01 a los 0.2 kg. [40]

El procedimiento emplea un indentador de diamante en forma de pirámide de base cuadrada (figura 12). Tal indentador es aplicado perpendicularmente a la superficie cuya dureza se desea medir, bajo la acción de una carga que es mantenida durante cierto tiempo, después del cual es retirada, se mide la diagonal de la impresión, con este valor se puede obtener la dureza Vickers que es definida como la relación entre la carga aplicada (expresada en kgf) y el área de la superficie lateral de la impresión. [41]



Figura 12. Indentador Vickers. [42]

Para escoger la carga que se utiliza es común basarse en criterios de conveniencia recordando que el método Vickers posee semejanza geométrica interna y en un principio es indiferente a la carga aplicada, a pesar de ello, una mala selección de carga (muy alta) puede causar que el indentador penetre más allá de la capa superficial a la que se desea medir la dureza, por otro lado, una huella muy pequeña es difícil de medir y las imperfecciones geométricas de la pirámide influyen en la precisión del método. [42]

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Fabricación de la aleación

Para este trabajo se seleccionó una aleación ternaria base zirconio de composición $Zr_{69}Hf_{10}Nb_{21}$ (%at). Antes de fabricar la aleación se realizó el cálculo correspondiente para obtener el porcentaje en masa de cada elemento implicado. Según la composición deseada se fabricaron lingotes de 10g. Dicho cálculo se muestra a continuación.

- Multiplicación del %at. por el peso atómico de cada elemento empleado:

$$Nb: 0.21(92.906 \text{ g/mol}) = 19.510 \text{ g}$$

$$Hf: 0.10 (178.49 \text{ g/mol}) = 17.849 \text{ g}$$

$$Zr: 0.69(91.224 \text{ g/mol}) = 62.944 \text{ g}$$

- Para 10 g de aleación:

$Nb: 19.510 \text{ g} - 100 \text{ g}$	$Hf: 17.849 \text{ g} - 100 \text{ g}$	$Zr: 62.944 \text{ g} - 100 \text{ g}$
$x - 10 \text{ g}$	$x - 10 \text{ g}$	$x - 10 \text{ g}$
$x = 1.951 \text{ g}$	$x = 1.7849 \text{ g}$	$x = 6.2944 \text{ g}$

Cada uno de los elementos contaba con una pureza mayor al 99.5% y su presentación variaba entre lámina, viruta y pelet; fueron pesados en una balanza analítica de marca Velab modelo V3-300 con una resolución de 1 mg. Para llevar a cabo la fundición y debido al tamaño del crisol del horno de arco eléctrico fue necesario reducir el tamaño de las láminas de zirconio, cortando la cantidad requerida con ayuda de unas tijeras para lámina, para los dos elementos restantes de la aleación no fue necesario reducir su tamaño ya que se encontraban en viruta en caso del hafnio y pelet en caso del niobio.

La cantidad de materia prima requerida se pesó por quintuplicado para obtener cinco lingotes de 10 g, pero por cuestiones de espacio dentro del horno y para optimizar el proceso de fundición se realizaron tres lingotes, dos de 20 g y uno de 10 g. Los lingotes de 20 g fueron separados posteriormente en proporciones

aproximadamente iguales para reducir su tamaño y realizar las muestras correspondientes.

Es importante mencionar que durante la fundición existió una pérdida mínima de masa debido a la liberación de materia que se evaporó durante el proceso, por lo que se monitoreó la masa de cada aleación pesando antes y después de llevar a cabo la fundición. Para fabricar los lingotes se utilizó un horno de arco eléctrico "Arc Melter AM".

La fundición de la aleación se llevó a cabo después de realizar tres purgas con gas Ar, las cuales tenían la finalidad de eliminar el oxígeno presente en la cámara del horno, para evitar la oxidación del material de interés, estas purgas se realizaron introduciendo y extrayendo el gas, para finalmente mantener la atmósfera inerte al introducir nuevamente Ar, además de que también fue necesario esperar a que la cámara del horno alcanzara un vacío de 2.15×10^{-6} mbar.

Ya que la presencia de oxígeno dentro de la cámara es indeseable, anterior a la fundición de la aleación fue necesario la fusión de un lingote de Ti, este elemento es de gran afinidad y de alta solubilidad con oxígeno, por lo que así se aseguró que las muestras no se oxidaran por la posible presencia de este gas. Para asegurar la homogeneidad de la aleación cada lingote se refundió alrededor de cinco veces. En la Figura 13 se puede apreciar la cámara del horno donde se llevó a cabo la fundición y la aleación recién fundida.

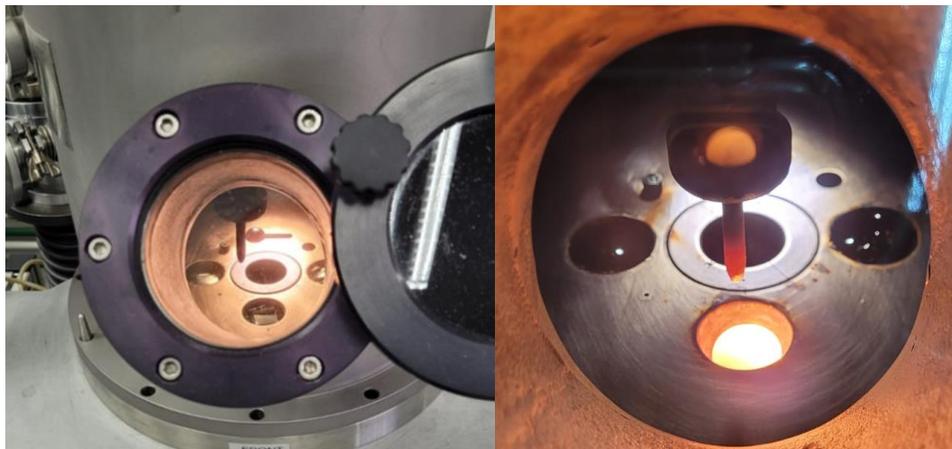


Figura 13. Horno de arco eléctrico y crisol de cobre con la fundición de la aleación.

2.2 Obtención de las probetas

Para la obtención de probetas se utilizó un horno de arco eléctrico MAM 1 (Mini Arc Melting System) que puede apreciarse en la Figura 14a, el cual tiene un intervalo de operación de 5-180 A y logra alcanzar una temperatura de aproximadamente 4000°C. Este horno posee la función de fundición por succión, contiene un tanque de vacío de dos litros, un dispositivo de succión y un crisol de cobre intercambiable que es refrigerado con agua. El crisol de cobre (Figura 14b) utilizado para la fabricación de las probetas posee tres cavidades y en el centro una cavidad extra donde es posible cambiar el molde cilíndrico para la colada por succión de acuerdo con la forma y diámetro deseados.

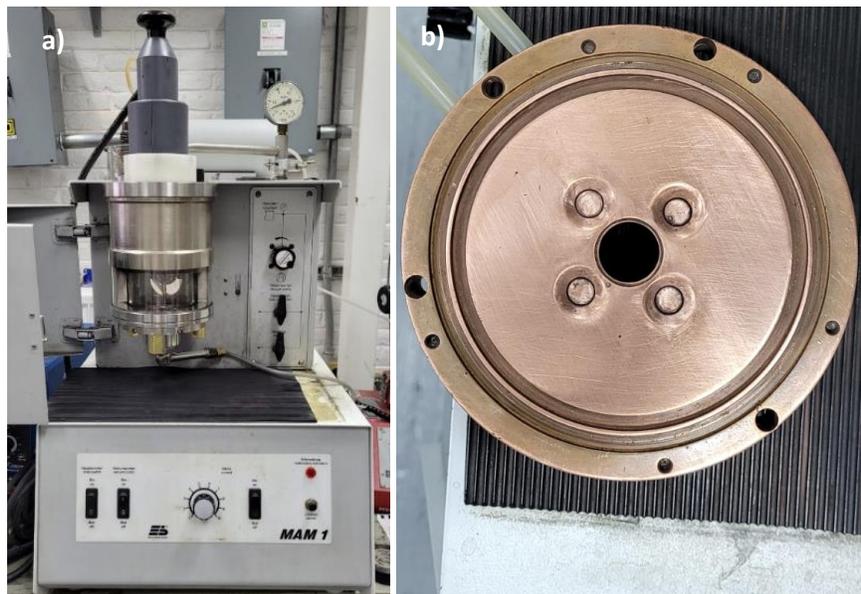


Figura 14. (a) Horno de arco eléctrico MAM 1 y (b) crisol de cobre utilizado en la fabricación de probetas.

A partir de los lingotes obtenidos se obtuvieron probetas cilíndricas de 5 mm de diámetro y de entre 2 y 3 cm de longitud. Como se mencionó anteriormente, los lingotes de 20 g fueron fragmentados en proporciones aproximadamente iguales para que cada probeta fuera fabricada con un aproximado de 10 g de la aleación. El lingote de 10 g se colocó en la parte central del crisol para ser succionado y a un costado se colocó un pequeño lingote de Ti con la misma finalidad con la que se

usó en la fabricación de la aleación. Es decir, solubilizar el posible oxígeno presente aún dentro de la cámara del horno y evitar la oxidación de la muestra. Posteriormente se comenzó a realizar vacío para poder llevar a cabo las tres purgas correspondientes con Ar (mismo procedimiento que en la fusión de la aleación). Finalmente, la cámara del horno se llenó nuevamente con Ar para generar el arco eléctrico.

Para comenzar a fundir el material primero se realizó la fusión del pequeño lingote de Ti utilizado, después el electrodo se trasladó a la aleación y se mantuvo sobre ella al mismo tiempo que se iba incrementando la potencia hasta llegar al máximo, esto debido a que el comportamiento viscoso de la aleación demandaba una temperatura lo suficientemente alta para tener la mayor fluidez posible.

Una vez que todo el material alcanzaba una temperatura lo suficientemente alta la succión se realizaba sin necesidad de abrir la válvula, sino que por acción de la gravedad el material precipitaba dentro del molde cilíndrico. Una vez que la cámara enfrió, se introdujo aire nuevamente para abrir el horno y desmontar las probetas del molde de cobre. Todo el procedimiento se realizó por triplicado para finalmente obtener tres probetas cilíndricas, los lingotes sobrantes fueron reservados en caso de requerir más material. En la Figura 15 se observa una de las probetas obtenidas antes de ser desmontada del molde de cobre.



Figura 15. Probeta obtenida dentro del molde de cobre.

De la colada por succión las probetas se obtuvieron con un pequeño bulto en la parte superior del molde que fue necesario eliminar utilizando una cortadora de marca Techcut4 y un disco de diamante, el pequeño remanente que se observa en la parte de abajo fue eliminado únicamente lijando, una vez que se tuvo la barra metálica se procedió a segmentarlas como se muestra en la figura 16 y realizar las pruebas y análisis estructurales planeados.

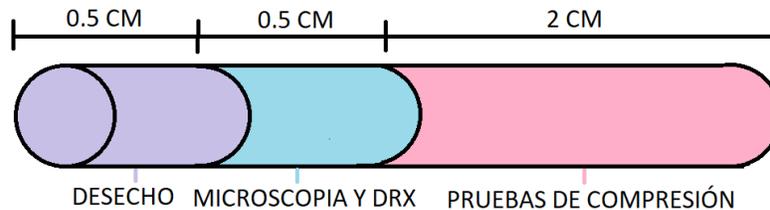


Figura 16. Secciones en las que se dividió la probeta para las pruebas de caracterización

Se utilizaron 0.5 cm para la caracterización por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de energía de rayos X (EDS) y caracterización con microscopio óptico, 2 cm para pruebas de compresión y 0.5 cm que son marcados como desecho fueron considerados como margen de error por cualquier inconveniente al momento de cortar las probetas para compresión.

2.3 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

De las cinco probetas obtenidas y de los segmentos de 0.5 cm designados para la caracterización de rayos X, de cada una de ellas se obtuvieron pequeñas muestras de entre 2 y 3 mm de espesor (Figura 17a). Con ayuda de cinta de doble cara se adhirieron a un portaobjetos, de forma que para realizar la prueba se tuvieron dos portaobjetos con tres especímenes cada uno. Se colocaron lo más cercanos posibles para que durante el análisis se consideraran como una sola masa y se trató de mantener su altura lo más homogénea posible para que no se vieran afectados los resultados. La finalidad de esta prueba fue determinar si la aleación se trataba de un material vítreo, cristalino o una mezcla de ambos, además de identificar a que

estructura se asemeja la fase y los planos presentes. El análisis se realizó en un difractómetro de marca Siemens (Figura 17b) empleando un rango de 2θ de 20° a 100° .

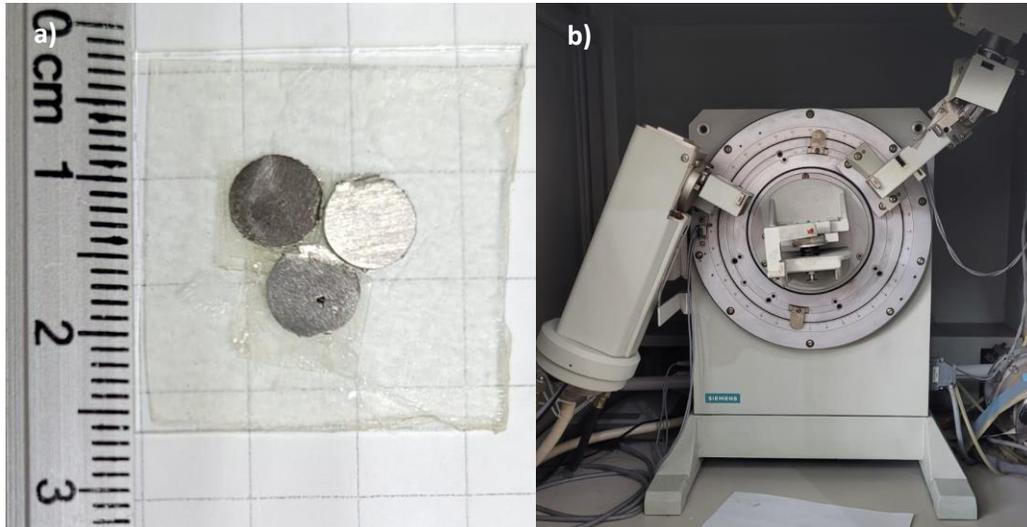


Figura 17. (a) Colocación de las muestras y (b) equipo de difracción de rayos X.

Los datos obtenidos en el análisis se graficaron en origen para obtener el difractograma correspondiente y con ayuda de la ficha cristalográfica se identificaron los planos presentes para así también determinar la fase dominante en la aleación.

2.4 Caracterización por microscopio óptico

Las muestras utilizadas para el análisis de difracción de rayos X se recuperaron para realizar la preparación metalográfica correspondiente y ser observadas en el microscopio óptico. Debido al tamaño de las muestras, fue necesario montarlas en resina epóxica y así facilitar su manejo. Se realizó la preparación de tres muestras, cada una se desbastó con lijas de carburo de silicio de grano decreciente de 600 a 4000 y pulidas a espejo en un paño con alúmina de $1 \mu\text{m}$ y $0.05 \mu\text{m}$.

Sin ser atacadas químicamente, las muestras se observaron al microscopio óptico para contar con una superficie de referencia, aunque se debe mencionar que para

dos de las muestras fue posible observar la microestructura únicamente contando con el acabado a espejo, por lo que la muestra restante fue utilizada como superficie de referencia.

2.5 Análisis de composición mediante EDS en SEM

El análisis se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-7600 F (Figura 18) estableciendo como norma de cuantificación los elementos que se utilizaron para fabricar la aleación, es decir, Zr, Hf y Nb.

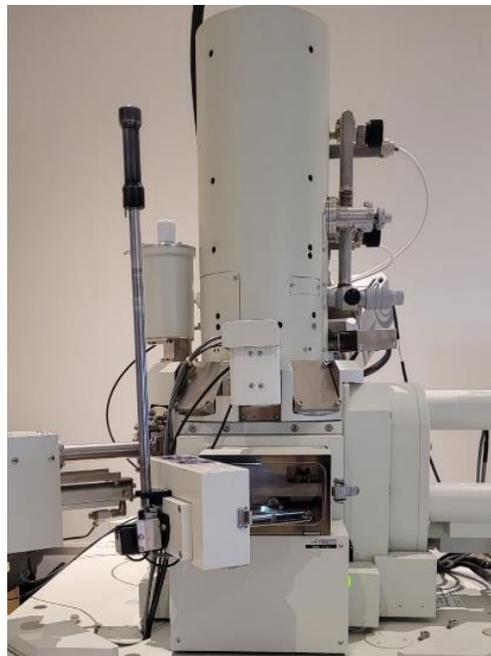


Figura 18. Microscopio electrónico de barrido JEOL-7600 F.

Para el análisis en MEB es necesario que las muestras sean conductoras para no quedar cargadas energéticamente y que sea posible disipar la energía del haz de electrones. En este caso, como las muestras se encontraban montadas en resina epóxica, fue indispensable el uso de cinta de cobre para poder puentear la energía hacia el portamuestras de aluminio y evitar la carga energética en la resina (Figura 19). Para este análisis se utilizó la señal de electrones retrodispersados con un vacío de 2.8×10^{-4} Pa.



Figura 19. Muestras preparadas para su análisis.

2.6 Análisis de composición mediante EDS en TEM e identificación de fases

Para complementar la caracterización estructural se realizó también un análisis EDS mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). La muestra para TEM se obtuvo a partir de una de las muestras analizadas anteriormente en SEM. Para este análisis, es necesario que el espécimen sea muy delgado ya que se encontrara inmerso en la lente objetiva del microscopio por lo que su preparación se llevó a cabo utilizando haz de iones focalizados conocido por sus siglas en inglés como FIB (Figura 20a) para realizar una microsección. Se realizaron dos pequeñas “cajas” separadas por un espesor de aproximadamente 100 nm el cual sería la lamela por analizar. Para realizar el corte se utilizaron iones de galio y un vacío de 1×10^{-6} Pa. Una vez que se obtuvieron las lamelas, se colocaron en una rejilla de níquel (Figura 20b).

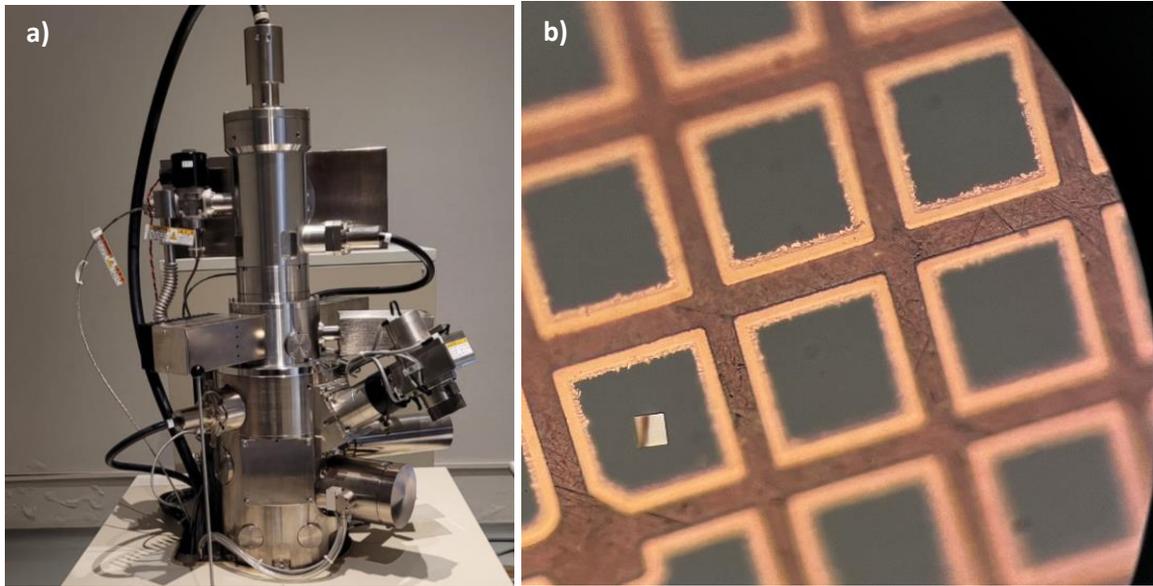


Figura 20. (a) FIB y (b) Muestra preparada para TEM.

2.7 Pruebas de compresión

Para llevar a cabo la caracterización mecánica de la aleación se realizaron pruebas de compresión por triplicado. Se utilizó un equipo de pruebas Instron modelo 5500R (Figura 21a).

Las probetas utilizadas para esta prueba se maquinaron utilizando la norma ASTM-E9-89a que indica las medidas de diámetro y longitud de tal forma que se guarde una relación entre ellos. Para trabajar este ensayo se seleccionó una relación L/D de 2.0, el diámetro de la probeta se encontraba ya predeterminado por el molde utilizado para la fundición (5 mm), lo único que se modificó para guardar la relación fue la longitud, reduciéndola a 10 mm. Para el ensayo se utilizó una rapidez de deformación de $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, a temperatura ambiente y bajo compresión uniaxial. La Figura 21b muestra la probeta después del ensayo.

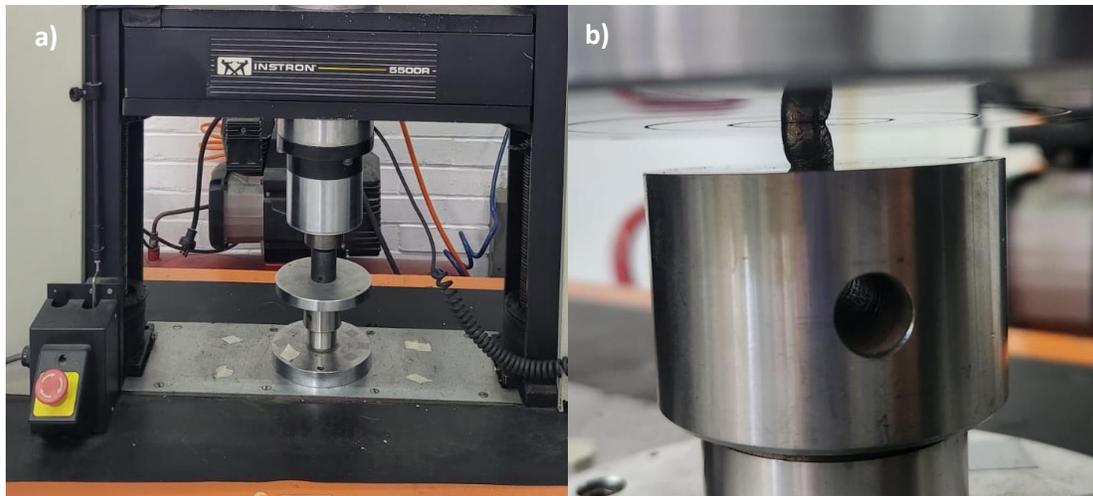


Figura 21. (a) Equipo para ensayo de tensión y (b) Probeta ya ensayada.

Al finalizar, con los datos obtenidos de carga y desplazamiento se realizaron los cálculos necesarios para obtener la deformación y el esfuerzo, con los que se obtiene la gráfica esfuerzo vs. deformación correspondiente y las propiedades mecánicas.

2.8 Ensayo de microdureza

Como parte de la caracterización mecánica se llevó a cabo el ensayo de microdureza Vickers, se utilizó un equipo de HMV-G de marca Shimadzu que se observa en la Figura 22. El equipo se configuró para utilizar una carga HV0.01 (98.07 mN) con un tiempo de aplicación de 15 segundos. La muestra se ensayó 10 veces para asegurarse de obtener valores homogéneos y poder calcular el promedio y la desviación estándar.



Figura 22. Equipo de microdureza Vickers con la muestra montada.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Pesaje y fabricación de la aleación

En la tabla 6 se presentan las cantidades de cada elemento pesado para la fabricación de los lingotes, en un inicio se planeaba la fabricación de cinco lingotes, pero por cuestiones de espacio dentro del horno como se mencionó anteriormente, se fabricaron tres.

Tabla 6. Elementos pesados para fabricar los lingotes.

Elemento	Peso (g)				
	1	2	3	4	5
Nb	1.969	1.972	1.937	1.940	1.935
Hf	1.779	1.775	1.788	1.771	1.771
Zr	6.377	6.308	6.241	6.377	6.307
Total	10.125	10.055	9.966	10.088	10.013

Para la fundición se agruparon las cantidades pesadas en el 1-2 para formar el lingote 1, 3-4 para formar el lingote 2 y el 5 para formar el lingote 3. En la tabla 7 se muestra la masa de los lingotes antes y después de realizar la fusión, también se muestra el porcentaje de pérdida.

Tabla 7. Masa antes y después de la fusión.

No. De lingote	Masa antes de fundir (g)	Masa después de fundir (g)	Masa pérdida (g)	Porcentaje de pérdida (%)
1	20.180	20.179	0.001	0.005
2	20.054	20.052	0.002	0.009
3	10.013	10.008	0.005	0.050

La cantidad de pérdida para cada fundición no es significativa, por lo que no representó ningún problema.

3.2 Obtención de las probetas

Fue necesario seccionar los lingotes de 20 g en unos más pequeños, de aproximadamente 10 g para fabricar las probetas mediante colada por succión. En la figura 23 se muestran los cinco lingotes obtenidos utilizados para la fabricación de las probetas, en todos se observó el mismo tipo de solidificación, el característico brillo metálico y no se presentaron impurezas u óxidos distinguibles a simple vista.

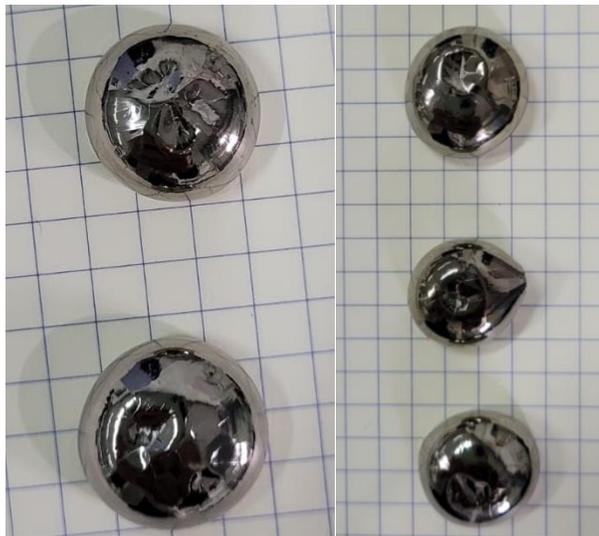


Figura 23. Lingotes obtenidos.

En la figura 24 se muestran las tres probetas obtenidas, los lingotes restantes se reservaron en caso de requerir más material para las pruebas, sin embargo, no fue necesario disponer de ellos.



Figura 24. Probetas obtenidas.

La aleación presentó un comportamiento viscoso, al realizar las probetas se presentaron algunos problemas en la colada por succión ya que la fusión no fluía hacía el molde, esta dificultad puede apreciarse en la probeta 2 ya que a diferencia de las otras no formó el remanente de la succión al final, a pesar de eso fue posible llevar a cabo las coladas sin más inconvenientes.

3.3 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 25 se muestra el difractograma obtenido del análisis mediante DRX. Como puede observarse el patrón presenta picos bien definidos, esto indica que el material trabajado se trata de un sólido completamente cristalino. Se tiene la presencia de 5 picos en los ángulos $2\theta = 35.92, 51.64, 64.78, 76.08$ y 86.98 que corresponden a la fase β -Zr la cual tiene una estructura cristalina bcc (cúbica centrada en el cuerpo).

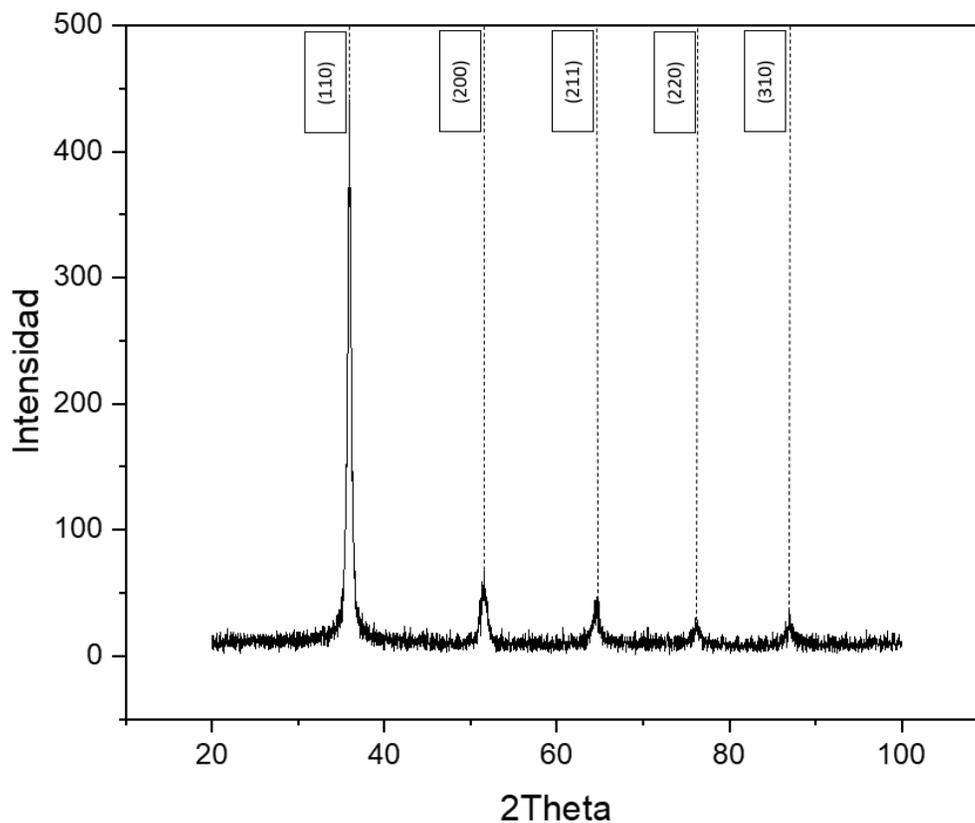


Figura 25. Difractograma de la aleación $Zr_{69}Nb_{21}Hf_{10}$

De acuerdo con los diagramas de fases Zr-Hf y Zr-Nb la fase β -Zr es completamente soluble tanto en el Hf como en el Nb, teniendo como resultado una solución sólida sustitucional que también puede constatarse con las reglas de Hume-Rothery mostradas en la tabla 4. Además, según el diagrama de fases ternario para el sistema Zr-Nb-Hf muestra que la composición trabajada se encuentra en la región de estructura cristalina bcc.

Se sabe que la estructura bcc es estable en el Zr y el Hf únicamente a altas temperaturas, pero, para este caso donde se tiene un sistema ternario, el Nb funge como estabilizador de esta fase en ambos metales ya que este cuenta con una estructura cristalina bcc que es estable desde temperatura ambiente.

3.4 Caracterización por microscopio óptico

En la Figura 26 se presentan las micrografías de la aleación a 10X sin ataque químico. En ambas imágenes se observan marcas de pulido y unos pequeños puntos negros que se atribuyen a restos de alúmina o inclusiones no metálicas.

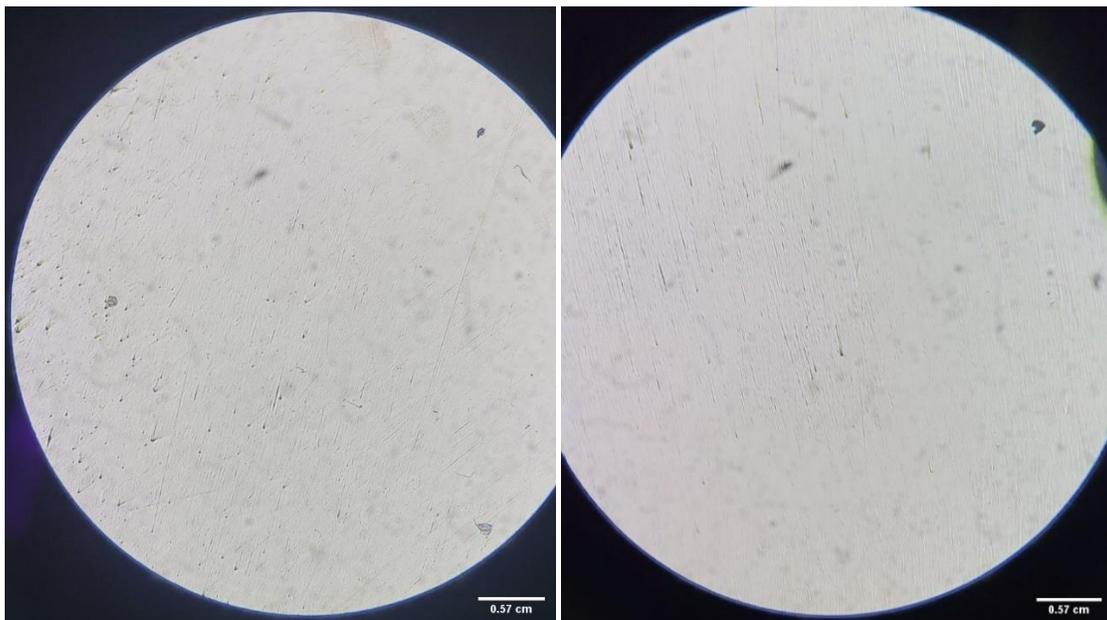


Figura 26. Micrografías a 10X sin ataque.

Conforme se fue avanzando en el pulido la muestra comenzó a revelar la microestructura sin la necesidad de realizar ningún tipo de ataque. En la Figura 27 se observa la micrografía a 10X una vez que el pulido comenzó a revelar la microestructura, de igual forma pueden verse pequeñas inclusiones de granos de alúmina.

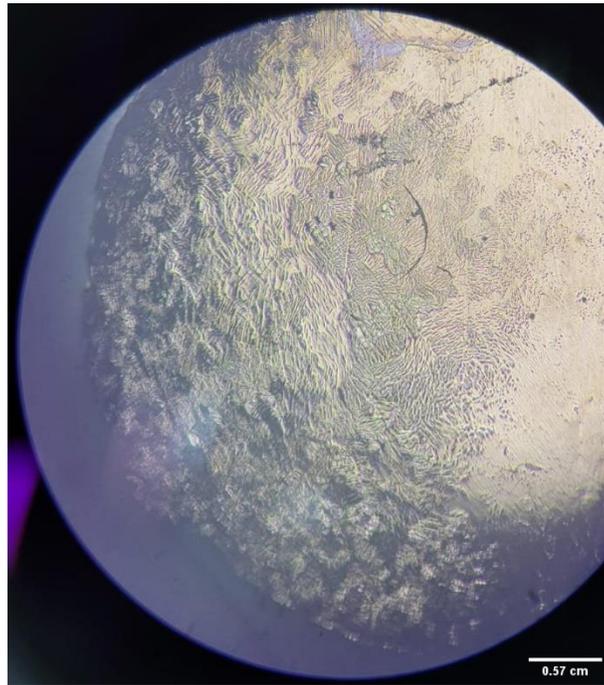


Figura 27. Micrografía a 10X sin ataque, con microestructura revelada.

Ya con la microestructura revelada se observó la muestra a un mayor aumento para caracterizarla. En la Figura 28 se muestran dos imágenes tomadas a 50X, en ellas es posible observar dos zonas, encerrada en rojo se encuentra una de ellas (Figura 28a) que se distingue por tener una morfología parecida a agujas, estas agujas no muestran una sola orientación, sino que se presentan en varias direcciones, esta microestructura es muy similar a la martensita que como se sabe es originada cuando la austenita es enfriada rápidamente, por lo que la formación de este tipo de microestructura puede atribuirse al proceso de fabricación utilizado.

Por otro lado, en la Figura 28b señalada en azul se encuentra la otra zona, su morfología es tan solo un poco más circular y con mayor densidad, aunque continúa

teniendo el aspecto de agujas que se muestra en la Figura 28a. Ambas morfologías identificadas generan la sospecha de la posible presencia de dos fases distintas, sin embargo, no es posible confirmarlo observando únicamente la microestructura.

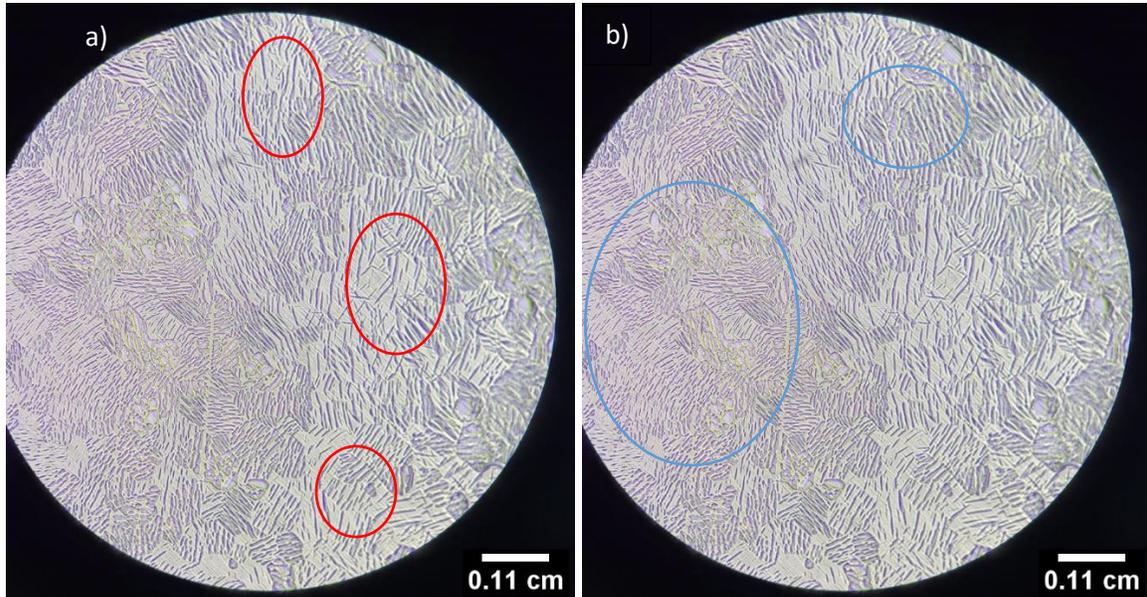


Figura 28. Micrografías reveladas sin ataque a 50X.

La microestructura obtenida es muy similar a las microestructuras que se encuentran en la literatura para la aleación Zr-Nb con un rango de niobio de un 20 a 24 at%. (figura 29).

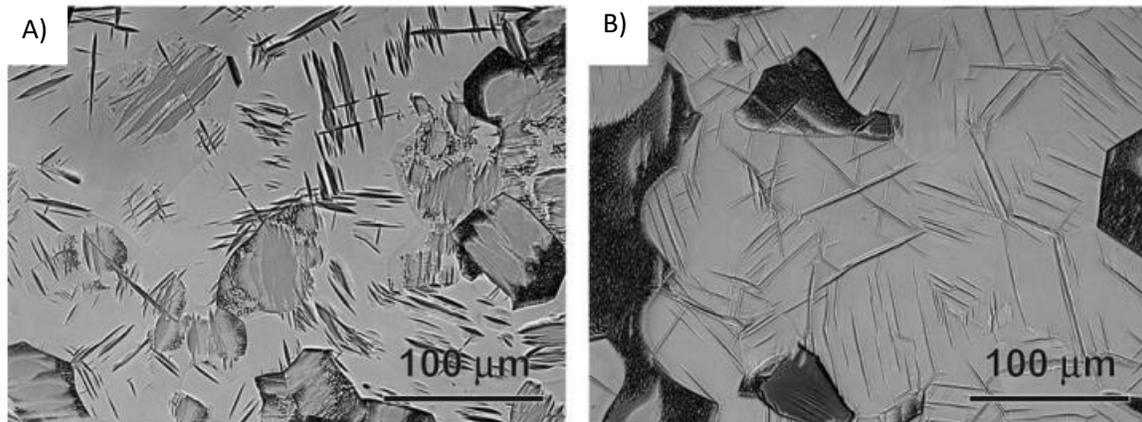


Figura 29. Microestructura para aleaciones Zr-Nb. (A) Zr-20Nb y (B) Zr-24Nb. [43]

3.5 Análisis mediante EDS en SEM

Se realizó la caracterización mediante EDS con el fin de identificar la cantidad de fases presentes en la aleación y la composición de cada una de ellas. En la Figura 30 se muestra la imagen obtenida mediante SEM de la superficie de la muestra y se señala el “espectro 1”. Se observan dos tonalidades de gris diferente indicando la presencia de dos zonas y/o fases. Teniendo en cuenta que la imagen fue obtenida con la señal de electrones retrodispersados, para este caso la zona que se percibe más clara o brillante debería ser abundante en Hf ya que es el elemento más pesado que constituye la aleación y las zonas más oscuras abundantes en Zr y Nb.

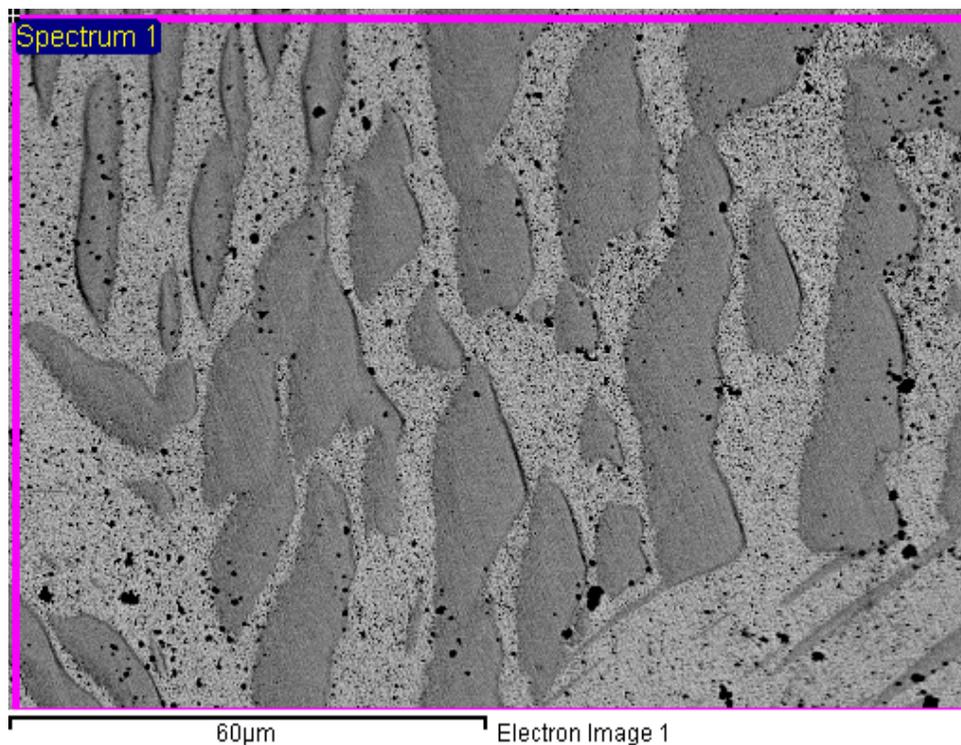


Figura 30. Superficie de la muestra vista en SEM (espectro 1).

Debido a la alta resolución de la imagen también fue posible identificar cierto grado de porosidad en la muestra que se presenta con mayor abundancia en las zonas más claras, esta porosidad se puede observar también en la Figura 30 como puntos negros.

Una vez que se obtuvo un panorama general de la superficie de la muestra se analizaron individualmente las zonas encontradas para determinar si existía diferencia en composiciones de cada una de ellas. En la Figura 31 se muestran las imágenes obtenidas mediante SEM donde se señalan con el nombre de “espectro 2” y “espectro 4” las regiones analizadas.

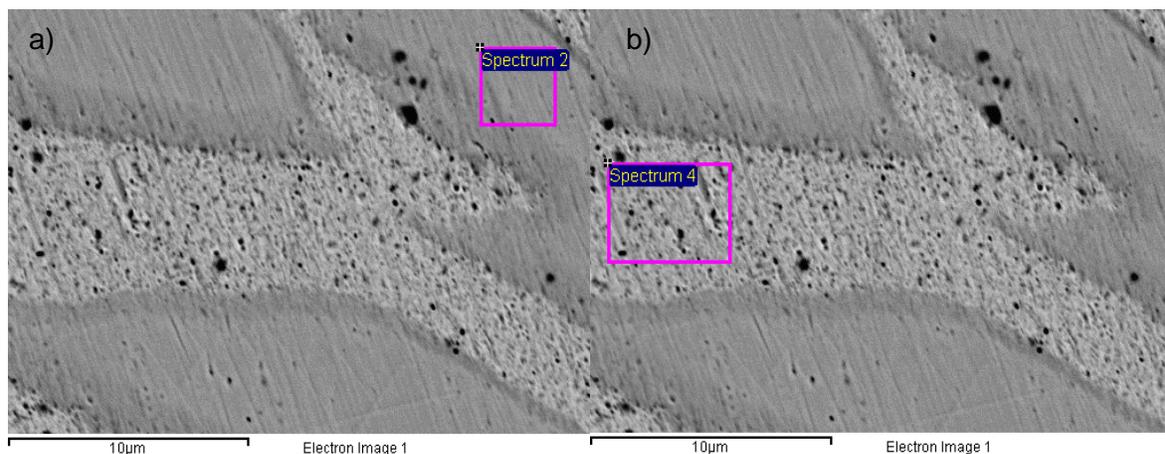


Figura 31. Zonas analizadas mediante EDS. (a) Espectro 2 y (b) Espectro 4.

En la tabla 8 se presentan las composiciones de los espectros analizados en %atómico, el “espectro 1” corresponde a la pieza en general donde se puede ver que la composición de la aleación es muy cercana a la deseada. El “espectro 2” que corresponde al área más oscura y el “espectro 4” que corresponde al área más clara; ambos se apegan aún más a la composición deseada, sin embargo, no muestran una diferencia significativa de composición en cuanto a Hf a pesar de que es lo que se esperaría debido a la diferencia de contraste en ambas áreas. En cuanto a Zr y Nb, aunque se puede observar una variación en la composición no es lo suficientemente grande como para generar dos fases diferentes.

Tabla 8. Composiciones obtenidas mediante EDS en SEM.

Zona	%Atómico		
	Zr	Nb	Hf
Espectro 1	66.80	23.45	9.75
Espectro 2	66.34	23.66	10.00
Espectro 4	68.20	21.42	10.38

Es importante mencionar que ya que los elementos utilizados en la aleación se encuentran muy cercanos en la tabla periódica es probable que la precisión del análisis mediante EDS se haya visto afectada por la superposición de picos, especialmente para el Zr y el Nb. Ya que las composiciones son muy similares no es posible decir que lo encontrado mediante SEM se trata de dos fases distintas.

3.6 Análisis mediante EDS en TEM

Debido a que la caracterización mediante SEM no permitía la correcta identificación de las distintas áreas presentes en la aleación fue necesario realizar nuevamente el microanálisis ahora utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM). Al realizar este análisis fue posible identificar igual que en SEM dos zonas con distinta tonalidad en gris, de cada una de ellas se obtuvo el respectivo microanálisis y patrón de difracción de electrones.

Con el fin de confirmar los resultados de SEM en cuanto a composición se obtuvo un análisis general de la superficie de la muestra señalado en la Figura 32 como “espectro 17”. En la misma imagen se señalan distintos espectros de zonas donde se percibía un cambio de contraste y que pudiera tratarse de una composición distinta, pero todas fueron similares por lo que solo se seleccionó un espectro representativo de cada zona para analizar.

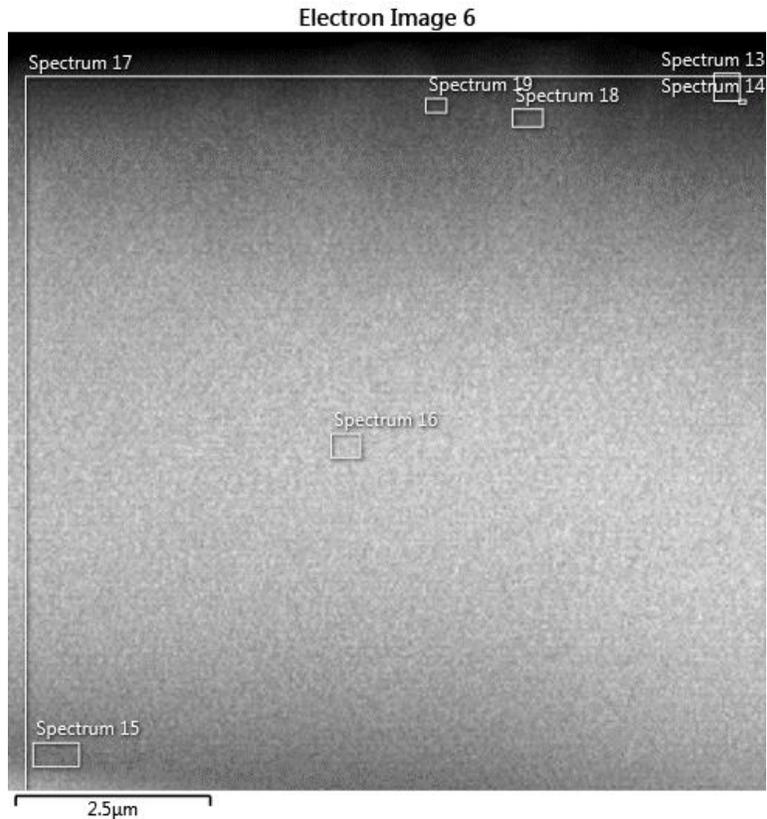


Figura 32. Superficie de la muestra vista en TEM.

La tabla 9 muestra las composiciones obtenidas de los espectros representativos de cada zona en %atómico, siendo el “espectro 17” el panorama más general de la muestra. Los porcentajes atómicos obtenidos de todos los espectros son similares a la composición que se buscaba lograr en la aleación y en ninguno se muestra una variación demasiado significativa a pesar de mostrar distinto contraste en la imagen por lo que se descarta en su totalidad la posible existencia de dos fases distintas con diferente composición.

Tabla 9. Composiciones en %atómico de cada espectro señalado en la figura 26.

Zona	%Atómico		
	Zr	Nb	Hf
Espectro 15	68.9	20.1	11.0
Espectro 16	67.4	21.1	11.5
Espectro 17	67.3	21.2	11.5
Espectro 18	67.6	20.1	12.3

Para identificar correctamente la diferencia entre las zonas se obtuvieron los respectivos patrones de difracción de electrones para las dos áreas distinguibles en la muestra. La Figura 33 muestra a grandes rasgos las dos regiones, etiquetadas como S1 y S2.

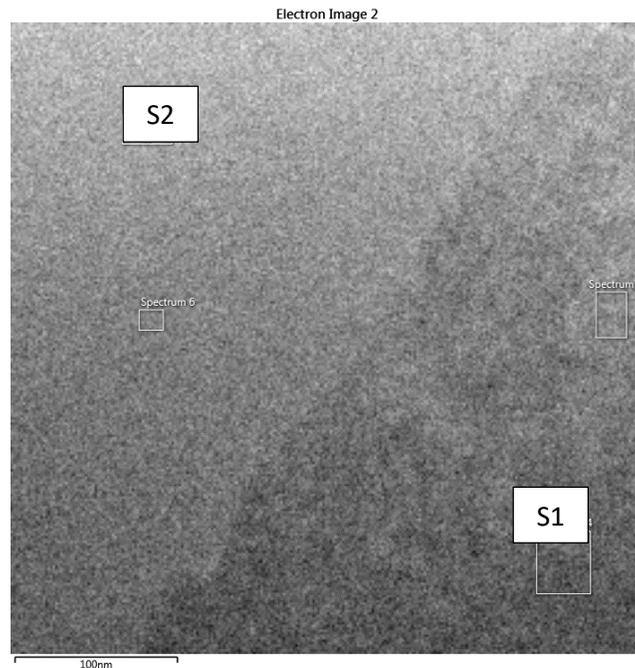


Figura 33. Diferencia de contraste entre S1 y S2.

En la Figura 34 se observa una imagen del patrón de difracción de electrones obtenido por TEM de la primera zona a la que se le asignó el nombre de S1 provisionalmente. Se obtuvo de ella que para esta zona los planos presentes son (110), (321) y (211), al realizar el producto cruz correspondiente se obtuvo que la dirección de los cristales presentes en esta zona pertenece a la [111].

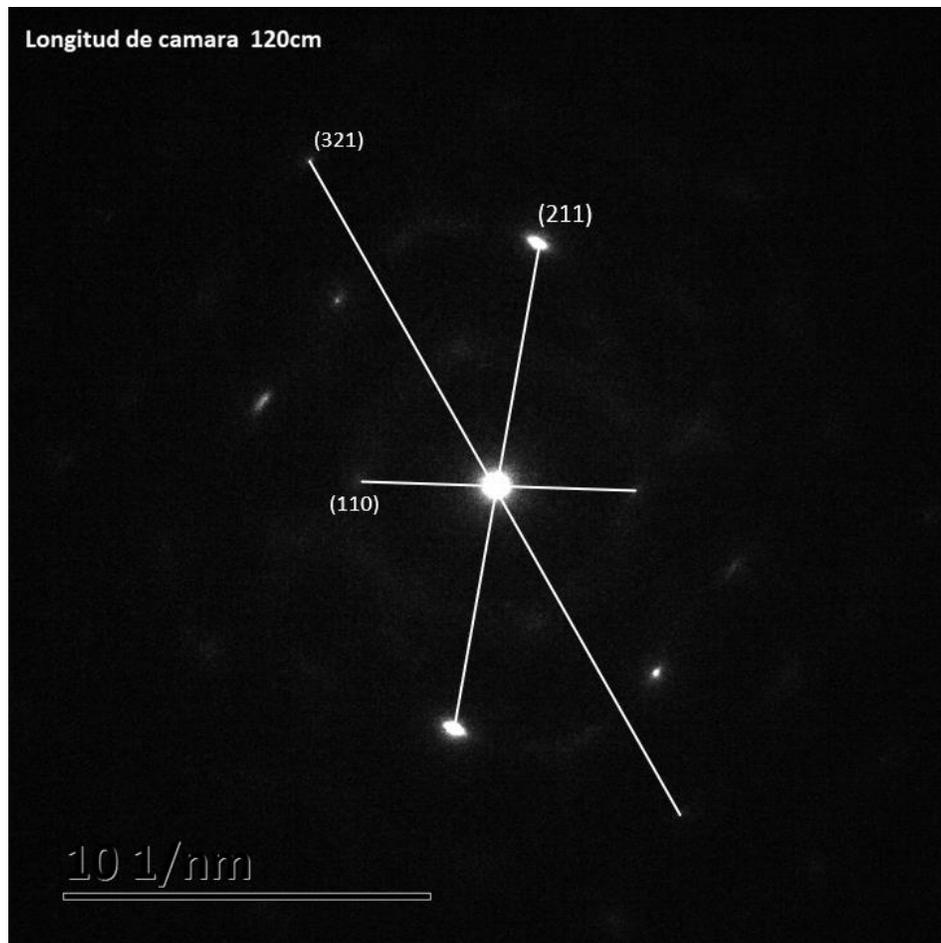


Figura 34. Patrón de difracción de electrones para la zona S1.

La Figura 35 corresponde al patrón de difracción de electrones de la otra zona encontrada mediante TEM a la cual se le asignó provisionalmente el nombre de S2, los planos presentes en ella son los (110), (310) y (200) los que corresponden a la dirección [001].

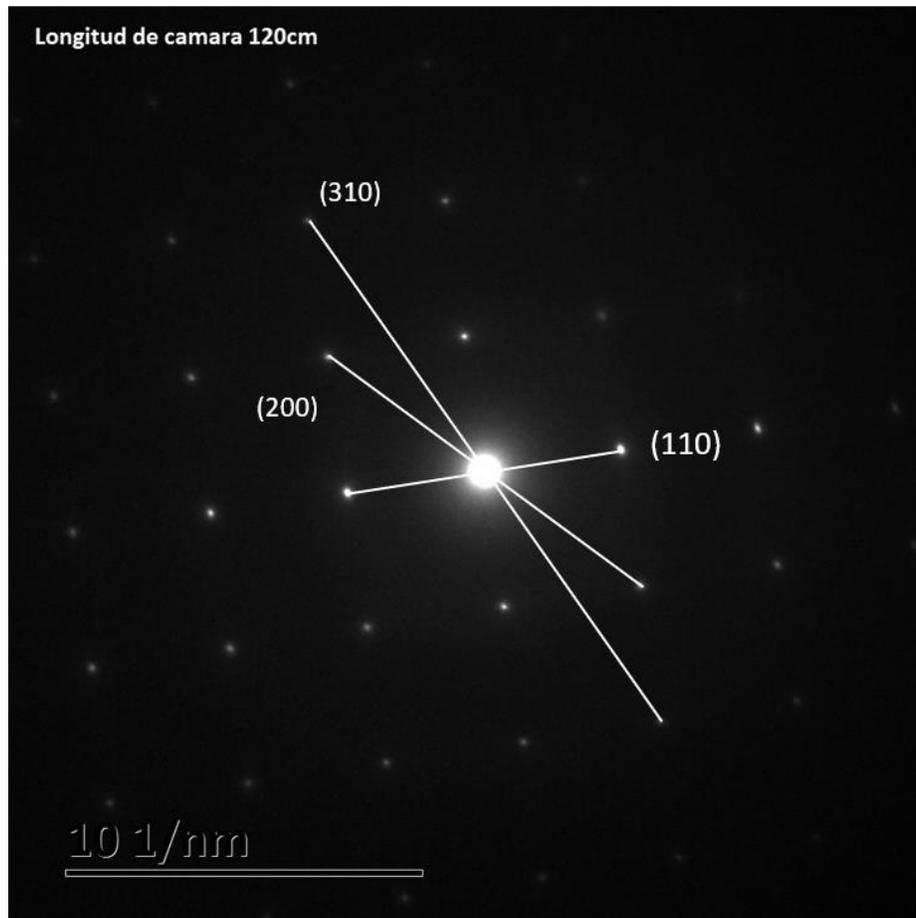


Figura 35. Patrón de difracción de electrones para la zona S2.

Como se había visto anteriormente, la composición entre ambas áreas no varía de forma significativa como para que se presenten dos fases, sin embargo, mediante TEM fue posible encontrar la diferencia entre ambas áreas identificadas. Los planos encontrados en ambos patrones de difracción de electrones coinciden con los planos encontrados en DRX, correspondientes a una fase β -Zr.

3.7 Pruebas de compresión

Las pruebas de compresión se realizaron por triplicado, se presentan las curvas esfuerzo (σ) vs % de deformación ($\% \varepsilon$) en un mismo gráfico (Figura 36) para poder comparar los resultados.

La aleación presentó un comportamiento completamente dúctil. Para las tres probetas es posible constatar la extensa deformación plástica que presentan, a lo largo del ensayo las probetas no presentaron ningún tipo de fractura y en general los ensayos se detuvieron por cuestiones de seguridad del equipo, ya que la distancia entre los platos era muy pequeña. Sin embargo, el comportamiento presentado por la aleación hubiera permitido seguir con la deformación plástica.

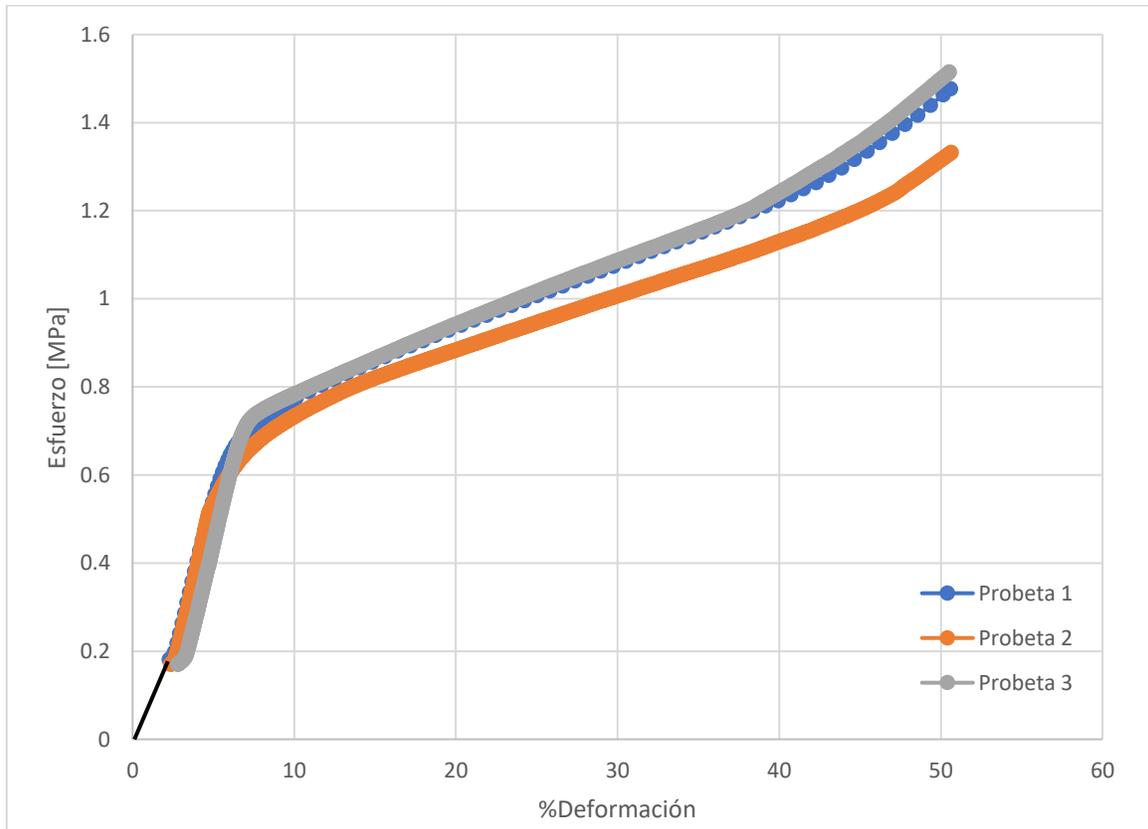


Figura 36. Curva esfuerzo (σ) vs % de deformación ($\% \varepsilon$) para la aleación.

En la tabla 10 se muestran las constantes elásticas y propiedades mecánicas obtenidas y calculadas a partir de los ensayos de compresión llevados a cabo para las tres probetas.

Tabla 10. Propiedades mecánicas obtenidas.

Probeta	E[MPa]	σ_{γ} [MPa]	σ_{\max} [MPa]	% $\epsilon_{\text{plástica}}$
1	0.1484	0.6338	>1.4772	41.58
2	0.1499	0.5047	>1.3324	43.17
3	0.1415	0.6795	>1.5151	41.76
Promedio	0.1466	0.6060	1.4415	42.17

Las propiedades para las tres probetas mostraron un comportamiento constante, la aleación presenta un comportamiento completamente dúctil resultando un esfuerzo máximo mayor a 1.5151 MPa sin presentar indicios de fractura.

3.8 Ensayo de dureza Vickers

En la tabla 11 se muestran los valores obtenidos de dureza para la aleación.

Tabla 11. Microdureza Vickers.

Dureza HV	Dureza HRC
248	21.96 \pm 4.94

La dureza de esta aleación no cambió para ninguna de las dos direcciones de planos encontrados, esto quiere decir que se presentó isotropía en el material. Las aleaciones Zr-Nb, aumentan su dureza conforme se aumenta el contenido de Nb, siendo que las que presentan mayor rango de dureza se encuentran entre el 0 y 9% en masa y del 20 al 24% en masa [43]. Para la composición aproximada de Nb contenida en la aleación trabajada, la aleación Zr-Nb presenta un valor de dureza de aproximadamente 250 HV. No existe reporte de la dureza que la aleación ternaria Zr-Hf-Nb presente en cualquier variante de sus composiciones, sin embargo, presenta una dureza similar a la aleación Zr₇₉Nb₂₁.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

- Fue posible inhibir la formación de compuestos intermetálicos, como se observó en los resultados obtenidos no hay presencia de segundas fases que indiquen su formación.
- Los parámetros óptimos para fabricar la aleación Zr-Nb-Hf son una presión de vacío de 2.15×10^{-6} mbar y una temperatura de 1500°C-1800°C.
- A pesar de utilizar un método de fabricación que propicia la formación de sólidos amorfos (colada por succión), la aleación trabajada mostró ser totalmente cristalina. Es posible que se logre un estado vítreo en la aleación si se reduce el diámetro del molde o si se emplea un método distinto donde el grosor de la muestra sea mínimo, como melt spining.
- La aleación trabajada presenta características similares a un material superplástico. Sin embargo, no es posible clasificarlo en ellos ya que no cumple dos de las principales características que son un tamaño de grano menor a $10 \mu\text{m}$ y la presencia de dos fases para que se pueda delimitar el crecimiento de grano.
- A pesar de no cumplir dos de los principales parámetros que se requieren para un material superplástico la aleación presentó ductilidad, esto se atribuye a la buena capacidad de deformación que una estructura cristalina bcc tiene.
- Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis por dispersión de energía de rayos X, fue posible identificar dos zonas que se diferencian únicamente por un 1% en la composición, pero con distinta orientación cristalográfica, por lo que la aleación $\text{Zr}_{69}\text{Nb}_{21}\text{Hf}_{10}$ cuenta con dos estructuras bcc a las que se nombrarán bcc 1 y bcc 2.
- La composición del sistema trabajado se asemeja a una aleación $\text{Zr}_{80}\text{Nb}_{20}$, tanto en propiedades como en microestructura.

TRABAJO FUTURO

- Para continuar con la caracterización estructural y averiguar si el comportamiento dúctil de la aleación persiste, se recomienda realizar un ensayo de tensión a esta misma composición.
- También sería conveniente variar la composición de la aleación para generar un punto de comparación en cuanto a propiedades estructurales y mecánicas, se sugiere aumentar la cantidad de Hf en el sistema, ya que en la composición trabajada no es posible ver por completo la influencia de este elemento.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Antonio, G. (2005). Efecto del Cu y Zn en las propiedades superplásticas de las aleaciones Al-Mg. CDMX, México: Instituto Politécnico Nacional.
- [2] Teresa, P. (1998). Estudio de la deformación de aleaciones superplásticas de aluminio mediante análisis de texturas. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid.
- [3] García, Z. (2015). Comportamiento mecánico de la aleación ligera a base Magnesio para aplicaciones automotrices. CDMX, México: Instituto Politécnico Nacional.
- [4] García, L. (s.f). Análisis de las características mecánicas de la superplasticidad: aplicación a la aleación de Mg AZ31. Madrid, España: Universidad Carlos III de Madrid.
- [5] Azpeitia, M., Flores, E., Villaseñor, G., Rodriguez, M., & Negrete, J. Influencia del Tratamiento Termo-Mecánico en la Deformación Superplástica del Zinalco. San Luis Potosí, México: Instituto de Metalurgia.
- [6] Svoboda, H., Conterno, G., & de Vedia, L. (2005). Caracterización del comportamiento superplástico de una aleación Pb-Sn. Buenos Aires, Argentina: Universidad de Buenos Aires.
- [7] García, A. (2005). Superplasticidad estructural en aleaciones Cu-10.2%Al y Cu-11%Al. CDMX, México: Instituto Politécnico Nacional.
- [8] Amaro, E., Lazo, D., Butler, A., Escudero, E. (2022). Materiales de construcción (titanio, zirconio, peek). Libros de Cátedra. Buenos Aires, Argentina: Universidad Nacional de la Plata.
- [9] Bertolino, G. (2001). Deterioro de las propiedades mecánicas de aleaciones base circonio por interacción con hidrógeno. Mendoza, Argentina: Universidad Nacional de Cuyo.

- [10] Vagkopoulou, T., Koutayas, S. O., Koidis, P., & Strub, J. R. (2009). Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic. *Eur. J. Esthet. Dent*, 4(2).
- [11] Vilarrubí, A., Pebé, P., & Rodríguez, A. (2011). Prótesis fija convencional libre de metal: tecnología CAD CAM-Zirconia, descripción de un caso clínico. *Odontoestomatología*, 13(18), 16-28.
- [12] Ruiz, M. P. (2022). Consolidación de niobio mediante descargas eléctricas de condensadores. Sevilla, España: Universidad de Sevilla.
- [13] Greenwood, N. N. (Norman N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the elements* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann.
- [14] Gasik, M., Dashevskii, V., & Bizhanov, A. (2020). *Ferrous alloys: theory and practice* (1st ed. 2020.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-57502-1>
- [15] Minerals mining mediterránea, S.L. (2016). Minerals Mining. <https://www.mineralsmining.com/presencia-internacional/mineral-niobio/>
- [16] Valdez, C. (2019). Hafnio. *Revista C2/ Ciencia y Cultura*. 1ra edición. 2019. <https://www.revistac2.com/hafnio/>
- [17] Flores, J. C. (2019). Z= 72, hafnio, Hf. El elemento químico gemelo y esquivo acompañante del circonio. *Anales de Química de la RSEQ*, 115(2), 134-134.
- [18] Hernán, M. (2022). Estudio de nuevas aleaciones de Zirconio-Niobio para la construcción y reemplazo de componentes internos de reactor. Buenos Aires, Argentina: Universidad Nacional de San Martín.
- [19] Rudling, P., Strasser, A., Garzarolli, F. (2007). *Welding of zirconium alloys*. ANT international. Skultuna. Sweden.
- [20] Baker, H., & Okamoto, H. (1992). *ASM handbook*. vol. 3. alloy phase diagrams. ASM International, Materials Park, Ohio 44073-0002, USA, 1992. 501.
- [21] Corvalán, C. (2007). *Difusión por caminos rápidos en Zr y aleaciones Zr-Nb*. Buenos Aires, Argentina: Universidad Nacional de General San Martín.

- [22] Abriata, J. P., Bolcich, J. C., & Peretti, H. A. (1982). The Hf– Zr (Hafnium– Zirconium) system. *Journal of Phase Equilibria*, 3(1), 29-34.
- [23] Araki, D., Kurosaki, K., Kimura, H., Muta, H., Ohishi, Y., Konashi, K., & Yamanaka, S. (2015). Thermal and mechanical properties of hydrides of Zr–Hf alloys. *Journal of nuclear science and technology*, 52(2), 162-170.
- [24] Espino, I. G. (2014). *Fabricación y caracterización de aleaciones metálicas vítreas y/o nanocristalinas*. CDMX, México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- [25] Aurelio, G. (2003). *Propiedades estructurales y estabilidad termodinámica de fases metaestables en aleaciones Zr-Nb y Ti-V*. Mendoza, Argentina: Universidad Nacional de Cuyo.
- [26] Nagase, T., Anada, S., Rack, P. D., Noh, J. H., Yasuda, H., Mori, H., & Egami, T. (2013). MeV electron-irradiation-induced structural change in the bcc phase of Zr–Hf–Nb alloy with an approximately equiatomic ratio. *Intermetallics*, 38, 70-79.
- [27] Takeuchi, A., & Inoue, A. (2005). Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials transactions*, 46(12), 2817-2829.
- [28] Smith, A. S. (s.f). *Soluciones sólidas*. Tunja, Colombia: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.
- [29] Tejada, A. (s.f). *Difracción de Rayos X por método de polvos*. CDMX, México: cartel presentado por el Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [30] Pérez, J. (s.f). *Difracción de Rayos X*. Cartagena, Colombia: Universidad Politécnica de Cartagena.
- [31] Baños, L. (s.f). *Difracción en policristales, “Método de polvos”*. CDMX, México: cartel presentado por el Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.

- [32] Gago, J.A, (s.f). La microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [33] Callister, W. (1998). Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Barcelona, España: Reverté. Vol.1.
- [34] Microscopía Electrónica de Barrido. Parte 2. (2023). En Puente, R. (Comp.), 0188: Microscopía de Barrido Electrónico. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [35] Carter, C. B., & Williams, D. B. (Eds.). (2016). Transmission electron microscopy: Diffraction, imaging, and spectrometry. Springer.
- [36] Microanálisis por dispersión de energía de Rayos-X (XEDS). (s.f). Málaga, España: Universidad de Málaga.
- [37] Pavan, M.V., Barron, A.R. (s.f). Houston, Texas, U.S.A: Rice University.
- [38] Hernán, D. (2006). Fundamentos y ensayos en materiales metálicos. Buenos Aires, Argentina: Instituto Nacional de Educación Tecnológica.
- [39] ASTM E9-89 (1995). Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature. ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI:10.1520/E0009-09, www.astm.org.
- [40] Carrascal, I., Cavio, S., Casado del Prado, J., Ferreño, D., Serién, J. (s.f). Caracterización de Materiales. Tema 3. Caracterización de dureza. Cantabria, España: Universidad de Cantabria.
- [41] Santos, E., Yenque, J., Rojas, O., & Rosales, V. (2001). Acerca del ensayo de dureza. Industrial Data, 2(4), 73-80.
- [42] Calle, G., & Henao, E. (2014). Dureza Vickers. Pereira, Colombia: Universidad Tecnológica de Pereira.
- [43] Kondo, R., Nomura, N., Tsutsumi, Y., Doi, H., & Hanawa, T. (2011). Microstructure and mechanical properties of as-cast Zr–Nb alloys. Acta biomaterialia, 7(12), 4278-4284.