



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

Síntesis y caracterización Mecánica de aleaciones
multi-elemento TiNbZrCoCr

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Alejandro Padilla González

ASESOR

Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

Instituto de investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma
de México, Ciudad de México, México, Abril, 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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

TEMA DE TESIS

Síntesis y caracterización Mecánica de aleaciones multi-elemento

TiNbZrCoCr

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. Alejandro Padilla González

ASESOR

Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas



Ciudad de México, Abril, 2024

Agradecimientos académicos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al CONAHCyT por la beca otorgada con número de CVU: 115436.

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. Tejada, A. Pompa, C. Ramos, E. Hernández, C. González, L. Bazán, F. Silvar, K.E. Reyes, R. Reyes, A. Bobadilla, F. García, y J. Romero.

A mis sinodales, Dra. Verónica García Montalvo, Margarita Rivera Hernández, Dr. Lauro Bucio Galindo, Dra. María del Rocío Redón de la Fuente, Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes.

Además, quiero agradecer particularmente al Dr. Gonzalo González. Sin su apoyo, este trabajo no hubiera sido posible. Por siempre tener la puerta abierta y estar dispuesto a ayudar.

Finalmente, al Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas; por recibirme en su laboratorio y su apoyo para realizar mi maestría.

“No aceptar nunca como verdadera cosa alguna que no conociese yo evidentemente ser tal, es decir, evitar solícitamente la precipitación y el prejuicio, y abarcar en mis juicios nada más que lo que se presente a mi mente de modo tan claro y distinto, que no tuviese yo ocasión alguna de ponerlo en duda.

Dividir cada una de las dificultades que examinase en tantas partículas como fuese posible y necesario para solventarlas mejor.

Conducir con orden mis pensamientos, empezando por los objetos más sencillos y fáciles de conocer, para subir poco a poco, como por escalones, hasta el conocimiento de los más compuestos y suponiendo que existiese orden aún entre aquellos que no se preceden naturalmente unos a otros.

Hacer enumeraciones tan completas y revisiones tan generales, que estuviese yo cierto de no omitir nada. Tener en cuenta que fuera de nuestros pensamientos, no hay nada que esté completamente en nuestras manos.”

René Descartes (1596-1650)

Contenido

Lista de figuras:	1
Lista de tablas	1
Introducción.....	2
Las aleaciones de alta entropía y multi-elemento principal:.....	2
Hipótesis.....	15
Objetivo General	15
Objetivos Particulares	15
1. Marco teórico.....	16
La aleación CoCr como aleación comercial.	16
La aleación TiNbZr.....	18
Técnicas de caracterización mecánica	19
<i>Resistencia a la penetración</i>	19
Técnicas de caracterización metalográfica	23
<i>Análisis metalográfico</i>	23
<i>Microscopía óptica y estereoscópica</i>	24
Microscopía electrónica de barrido	26
Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva	30
Difracción de rayos X.....	32
2. Procedimiento experimental	36
3. Resultados y discusión	43
Cálculos termodinámicos	43
Caracterización microestructural	49
Diagramas de fases	59
Propiedades mecánicas	64
Dureza	64
Ensayos de compresión:.....	66
4. Conclusiones.....	69
Bibliografía	70
Productos derivados de este trabajo	75
Anexo 1: Resistencia a la penetración	77
Anexo 2: Diagrama Ti-O.....	82
Anexo 3: Crecimiento dendrítico	86

Lista de figuras:

Figura 1: Fases formadas en aleaciones MPE y HEAS según los factores omega y delta.	11
Figura 2: Estructura predominante de las aleaciones de alta entropía y multi-elemento principal según la concentración de electrones de valencia	13
Figura 3: Microestructura de las aleaciones de alta entropía y multi-elemento principal en función de la entropía y entalpía de mezclado y el factor delta.	14
Figura 4: Diagrama de fases al equilibrio en función de la temperatura para el sistema ..	17
Figura 5: Diagrama de formación de “kinks”.	19
Figura 6. Curva esfuerzo deformación genérica.....	23
Figura 7. A Microscopio de platina invertida. B. Microscopio estereoscópico. C. Diagrama del funcionamiento de un microscopio de platina invertida.....	25
Figura 8. A. Diagrama del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. B. Esquema de los electrones producidos y detectados en SEM.	26
Figura 9: Esquema de producción de electrones secundarios, rayos X característicos y electrones Auger (UI-Hamid 2018).....	28
Figura 10: Esquema del fundamento de la Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva con la nomenclatura de los rayos X (UI-Hamid 2018).	31
Figura 11: Proceso de fabricación de una muestra de aleación multi-elemento principal.	39
Figura 12: Entalpía de mezclado para los elementos empleados	45
Figura 13: Resultados del análisis de SEM para las muestras sintetizadas.	49
Figura 14 Resultados de EDS para las aleaciones sintetizadas.....	53
Figura 15 Difractogramas para las aleaciones sintetizadas.....	55
Figura 16: Diagrama de fases calculado para la aleación $(\text{CoCr})_{52}(\text{TiNbZr})_{48}$	60
Figura 17: Diagrama de fases calculado para la aleación $(\text{CoCr})_{40}(\text{TiNbZr})_{60}$	61
Figura 18: Diagrama de fases calculado para la aleación $(\text{CoCr})_{22}(\text{TiNbZr})_{78}$	62
Figura 19: Dureza de las aleaciones sintetizadas en función de la cantidad de CoCr.	65
Figura 20: Resultados de los ensayos de compresión.	68

Lista de tablas

Tabla 1: Escalas de dureza Rockwell.	21
Tabla 2: Cantidad de masa empleada para la síntesis de 20 g.	36
Tabla 3: Resultados de los parámetros termodinámicos calculados	43
Tabla 4: Valores de VEC y Energía de Fermi para cada elemento empleado en la fabricación de las aleaciones MPE	47
Tabla 5: Comportamiento (<i>C</i> o <i>L</i>) de los elementos en cada una de las aleaciones.....	47
Tabla 6. Parámetros de red de las fases encontradas y los reportados en la literatura....	58
Tabla 7: Cambios en los puntos de fusión con los métodos de cálculo empleados.....	63

Introducción

Las aleaciones de alta entropía y multi-elemento principal:

Se denomina aleación de alta entropía (HEAs por sus siglas en inglés) a cualquier aleación metálica compuesta de cinco o más elementos en proporciones equiatómicas o cercanas. Esta definición fue acuñada por Cantor y Yeh en 2004 (Cantor, y otros 2004) (Yeh, y otros 2004). Desde entonces, las aleaciones de alta entropía han atraído la atención de muchos investigadores en materiales debido a la variedad de propiedades que se pueden obtener (Miracle y Senkov 2017).

Esta definición resulta interesante debido a lo amplia que es. Algunos autores han comenzado a cuestionar si ésta es adecuada ya que diversos materiales, como los aceros inoxidable, podrían clasificar como aleaciones de alta entropía y fueron descubiertos mucho antes. Debido a esto, se ha optado por el término de aleaciones “multi-elemento principal” (MPE por sus siglas en inglés). La diferencia fundamental entre las HEAs y las MPE sería que las MPE engloban adicionalmente las composiciones lejanas a las equiatómicas. Este cambio, aunque parezca cuestión de semántica, ha permitido que se estudie una mayor diversidad de materiales (Miracle y Senkov 2017).

Las propiedades de las aleaciones de alta entropía pueden atribuirse a cuatro efectos (Chen, y otros 2018):

1. El efecto de la alta entropía

Se piensa que al incrementar la entropía configuracional de una aleación, se puede favorecer la formación de soluciones sólidas sobre la formación de compuestos intermetálicos. La formación de fases de acuerdo a la energía libre de Gibbs se encuentra favorecida para aquellas fases con una entropía configuracional mayor. Para una solución sólida compuesta de cinco elementos en proporción equiatómica y con sus átomos distribuidos aleatoriamente, la entropía configuracional es cinco veces la constante de los gases ideales, $1.61R$, mientras que para un compuesto intermetálico con las mismas condiciones, se dice que la entropía configuracional es cero, siendo entonces más favorecidas las soluciones sólidas. Este criterio no es infalible ya que se han observado que otros factores como la entalpía de mezclado y el factor omega tienen influencia sobre la formación de fases (Chen, y otros 2018).

2. Distorsión de la red.

Cada elemento que conforma una aleación MPE tendrá un radio metálico diferente, lo que inevitablemente tendrá un efecto de distorsión en la red cristalina. Esta distorsión ocasiona la acumulación de tensiones en el cristal; esto, a su vez, causa un incremento en la energía necesaria para mover dislocaciones dentro de la solución sólida, dando pie a un incremento en la dureza y la resistencia. La magnitud de la distorsión de la red es directamente proporcional con la diferencia de radios de los átomos en la aleación.

Estudios recientes han demostrado que este fenómeno ocurre en las aleaciones MPE, sin embargo, análisis cuantitativos de la distorsión indican que no es mayor al 5% respecto de la red original (Chen, y otros 2018).

3. Difusión impedida

La difusión impedida hace alusión a que la difusión es más lenta en las aleaciones MPE que en las aleaciones convencionales. Este fenómeno se ha utilizado ampliamente para explicar por qué las aleaciones MPE conservan sus propiedades mecánicas a altas temperaturas.

Se cree que la difusión impedida está relacionada con un incremento en la energía necesaria para iniciar el proceso de difusión, y esto, a su vez, es causado por la variedad de entornos electrónicos que rodean a cada sitio de la red. Esto provoca que haya nuevas interacciones eléctricas entre los átomos del cristal, obstaculizando la difusión. A pesar de esto, estudios recientes han propuesto estudiar la difusión en las aleaciones MPE en términos de potenciales químicos locales, de tal manera que se generan sitios donde la difusión se ve favorecida cinéticamente mientras que hay otros donde se ve impedida. Esta obstaculización de sitios para la difusión provoca cinéticas de precipitación y de velocidades de movimiento atómico lentos, dando como resultado la conservación de propiedades mecánicas a altas temperaturas durante tiempos prolongados (Verma, Tripathi y Kulkarni 2017).

4. Efecto coctel.

Este efecto fue propuesto en 2003 por Ranganathan. El autor propone que de manera análoga a lo que ocurre en los materiales compuestos, las propiedades de la aleación MPE no pueden ser explicadas como combinaciones de las propiedades de los elementos por separado si no que son resultado de las interacciones entre las nubes electrónicas de todos los elementos involucrados. Se ha reportado que estas interacciones entre los átomos pueden ser más fuertes en las aleaciones MPE que en las aleaciones de metales simples, provocando endurecimiento por solución sólida (Ranganathan 2003).

Para dilucidar si una aleación formará una única solución sólida o formará precipitados, ya sean intermetálicos o no, se han empleado de manera cotidiana las ecuaciones de Boltzman. Este tratamiento ha tenido un éxito parcial, como todo modelo, es falible, sin embargo, ha atraído la atención de muchos científicos de materiales como una primera aproximación a la formación de aleaciones MPE.

Para determinar si las aleaciones propuestas son posibles, se presentan a continuación los factores termodinámicos más empleados para la formación de aleaciones MPE de acuerdo con lo reportado por Yeh y colaboradores, estos son la entropía y entalpía de formación de la aleación y los factores delta (δ) y omega (Ω)

1. Entropía.

Boltzmann definió la entropía (S) como: $S = k \ln \Omega$, donde Ω representa la “espacio fase”. Esta constante puede entenderse como todas las formas de

asignarle velocidad y posición a todas las partículas de un sistema consistente con parámetros macroscópicos, como el volumen y la energía interna, que definen el estado. Él postuló que Ω es proporcional a la probabilidad de un estado particular. El estado tal que Ω sea máxima, y por ende S también, será el estado de equilibrio (Shulter y Cheah 1998).

En caso de un sistema donde todos los átomos son pensados como esferas distribuidas de manera aleatoria y que cualquier esfera puede ocupar cualquier lugar de la red, la entropía “de mezclado” (ΔS_{mix}) está dada por:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n (c_i \ln c_i)$$

Donde c_i representa la fracción molar del componente i -ésimo y R , la constante de los gases ideales ($R=8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$). Yeh y otros han propuesto que para que una aleación forme una solución sólida los valores de ΔS_{mix} deben ser positivos y hallarse entre 12 y hasta 17.5 J/K (Yang y Zhang 2012).

2. Entalpía.

De manera análoga a la entropía, la entalpía de mezclado (ΔH_{mix}) es un parámetro empleado para cuantificar la compatibilidad química entre los componentes de la mezcla. Utilizando el modelo de Boltzmann, la ΔH_{mix} está dada por (Gao, y otros 2016):

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j$$

Donde Ω_{ij} representa la interacción entre los componentes i y j fundidos. Esta interacción se calcula en función de la entalpía de mezclado de cada par, i y j ($\Omega_{ij} = 4\Delta H_{mix\ ij}$).

La entalpía de mezclado puede ser calculada de distintas formas. En este trabajo, será calculada utilizando el modelo postulado por Miedema (Miedema, Boer y Boom, Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys 1977). A continuación, se presenta el modelo ajustado para dos metales de transición:

$$\Delta H_{mix(i,j)} = \frac{x_i V_{aleación}^{\frac{2}{3}}}{\left[(n_{ws}^i)^{-\frac{1}{3}} + (n_{ws}^j)^{-\frac{1}{3}} \right]} \left[-P(\Delta\Phi^*)^2 + Q \left(\Delta n_{ws}^{\frac{1}{3}} \right)^2 \right] * f_j^i$$

$$f_j^i = c_j^s \left[1 + 8(c_i^s c_j^s)^2 \right]$$

$$c_i^s = \frac{x_i V_i^{\frac{2}{3}}}{x_i V_i^{\frac{2}{3}} + (1 - x_i) V_j^{\frac{2}{3}}}$$

$$c_j^s = 1 - c_i^s$$

$$V_{aleacion}^{\frac{2}{3}} = V_i^{\frac{2}{3}} * [1 + a.c * f_j^i(\phi_i^* - \phi_j^*)]$$

Dónde:

ϕ representa la electronegatividad del elemento i o j

$n_{ws}^{i,j}$ la densidad de electrones en la celda Wigner-Seitz

$V_{i,j}$ Es el volumen molar de los componentes i o j

P, Q, R y a.c. Son constantes empíricas dadas por Miedema et al. tales que:

$$\frac{Q}{P} = 9.4 ; P = 14.1 \text{ para metales de transición}$$

$$a.c = 0.04 \text{ para metales de valencia 0}$$

Para que una aleación MPE forme una solución sólida se ha observado que la entalpía de mezclado debe tener valores negativos, es decir, que el proceso de mezclado de los elementos sea exotérmico y el valor cercano a cero (Guo y Liu, Phase stability in high entropy alloys: Formation of 2011).

3. Factor delta (δ)

Un modelo comúnmente empleado para la formación de soluciones sólidas es el propuesto por Hume y Rotery. En este modelo, una de las condiciones importantes para que se dé un arreglo cristalino de tipo solución sólida es que es necesario que los átomos sean de tamaños semejantes. Recientemente se propuso el factor delta para determinar si el radio de los átomos es compatible y la solución sólida es posible. Este es un valor que relaciona las diferencias de radios

entre los átomos en la aleación con la concentración de dicho átomo y el radio promedio de los átomos en la aleación. Matemáticamente está definido como:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}$$

Donde r_i y \bar{r} representan el radio del elemento i -ésimo y el radio promedio ponderado de los átomos en solución ($\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$) respectivamente (Gao, y otros 2016).

Una particularidad de este factor es que generalmente se emplean los radios atómicos de Bohr, pensando en los átomos como entes aislados y a los electrones como satélites al núcleo. Hasta el momento de escribir este trabajo, no se han reportado trabajos para adaptar el modelo de orbitales atómicos al factor δ .

4. Factor Omega (Ω)

Este número relaciona la temperatura de fusión de la aleación (T_M), con la entalpía y entropía de mezclado de la aleación. La temperatura de fusión de la aleación puede ser calculada de distintas formas, en este trabajo se utilizó la “regla de las mezclas” que es una suma ponderada de los puntos de fusión de los elementos por separado con la fracción que ocupan dentro de la mezcla.

$$T_M = \sum_{i=1}^n x_i * T_{fi}$$

$$\Omega = \frac{T_M \Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix}}$$

Donde T_{fi} representa el punto de fusión del elemento puro.

Este factor es de particular importancia a la hora de predecir si una aleación formará una solución sólida o tendrá precipitados. La importancia yace en que modelamos la formación de la solución sólida como un proceso termodinámico.

El factor que determinaría si el proceso se encuentra favorecido y la cantidad de energía necesaria para llevarlo a cabo sería la energía libre de Gibbs (G) definida como: $G = H - TS$. El cambio de esta energía sería entonces:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Para que el proceso sea espontáneo se debe cumplir que $\Delta G < 0$. Si pensamos en el instante en el que una solución sólida solidifica, es decir, en su punto de fusión, el proceso estará en equilibrio si se cumple que:

$$0 = \Delta G = \Delta H_{mix} - T_M \Delta S_{mix}$$

Entonces:

$$\Delta H_{mix} = T_M \Delta S_{mix}$$

Aquí se hace evidente la importancia de Ω ; se ha descrito que para que se forme una solución sólida, Ω debe ser igual o mayor a 1.1, es decir, que el producto de la temperatura de fusión con la entropía de mezclado sean al menos 10% más grandes que la entalpía del proceso de mezclar los átomos. Además, se hace más énfasis en que el proceso debe ser exotérmico. Esta tendencia se hace aún más evidente en la figura 1, replicada de (Gao, y otros 2016).

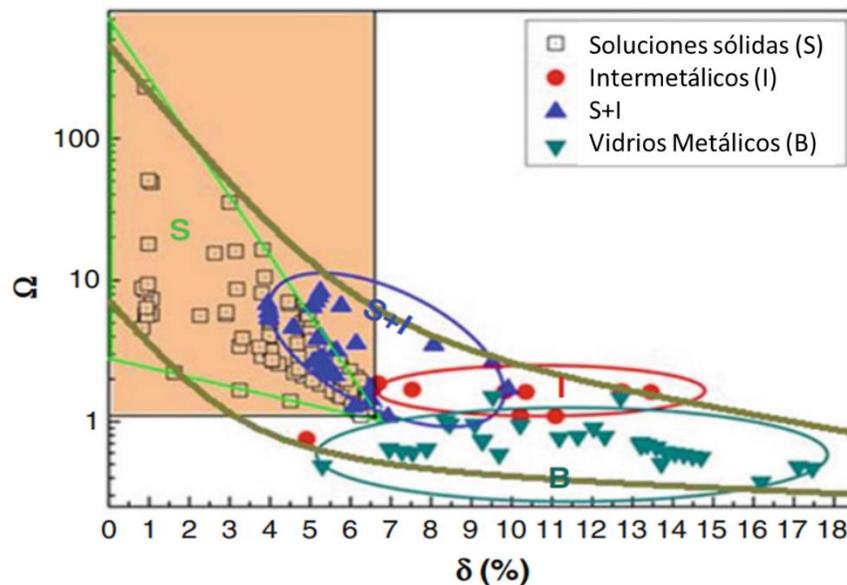


Figura 1: Fases formadas en aleaciones MPE y HEAS según los factores omega y delta. (Gao, y otros 2016).

5. Concentración de electrones de valencia.

A medida que se sintetizaron más aleaciones MPE, se encontró una tendencia entre las que formaban soluciones sólidas. Se observó que estos materiales tienden a adoptar estructuras tipo cúbica centrada en el cuerpo (BCC), centrada en las caras (FCC) y en raras ocasiones hexagonal compacta (HCP), a pesar de que los elementos que las conforman pudieran adoptar otras estructuras (Gao, y otros 2016).

Para explicar esto, pensamos que los átomos buscan siempre el acomodo más compacto posible y lo que limita esto es la interacción electrónica. Esta interacción tiene diversos componentes, como la repulsión entre los electrones, que es entonces proporcional al número de electrones en capas externas, (ya que los electrones en capas más bajas se encuentran más atraídos por el núcleo y se considera que tienen poca participación en la repulsión). El volumen en el que estén contenidos inversamente proporcional al volumen en que se encuentren (Guo, Ng, y otros 2011).

Como consecuencia, se emplea como modelo la concentración de electrones en la capa de valencia (VEC) de la aleación que será igual a la suma ponderada de la VEC de cada elemento con la concentración del mismo.

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i VEC_i$$

La VEC de cada elemento se calcula integrando la densidad de estados de la banda de valencia hasta la energía de Fermi.

Estudios recientes han encontrado que la VEC de la aleación puede tener una influencia clara en la estructura formada por una aleación MPE. Se ha observado que valores de $VEC < 6.87$ producen estructuras BCC, $6.87 < VEC < 8.0$ produce una mezcla de fases BCC y FCC y finalmente $8.0 < VEC$ produce estructuras FCC (Figura 2) (Gao, y otros 2016) (Guo, Ng, y otros 2011).

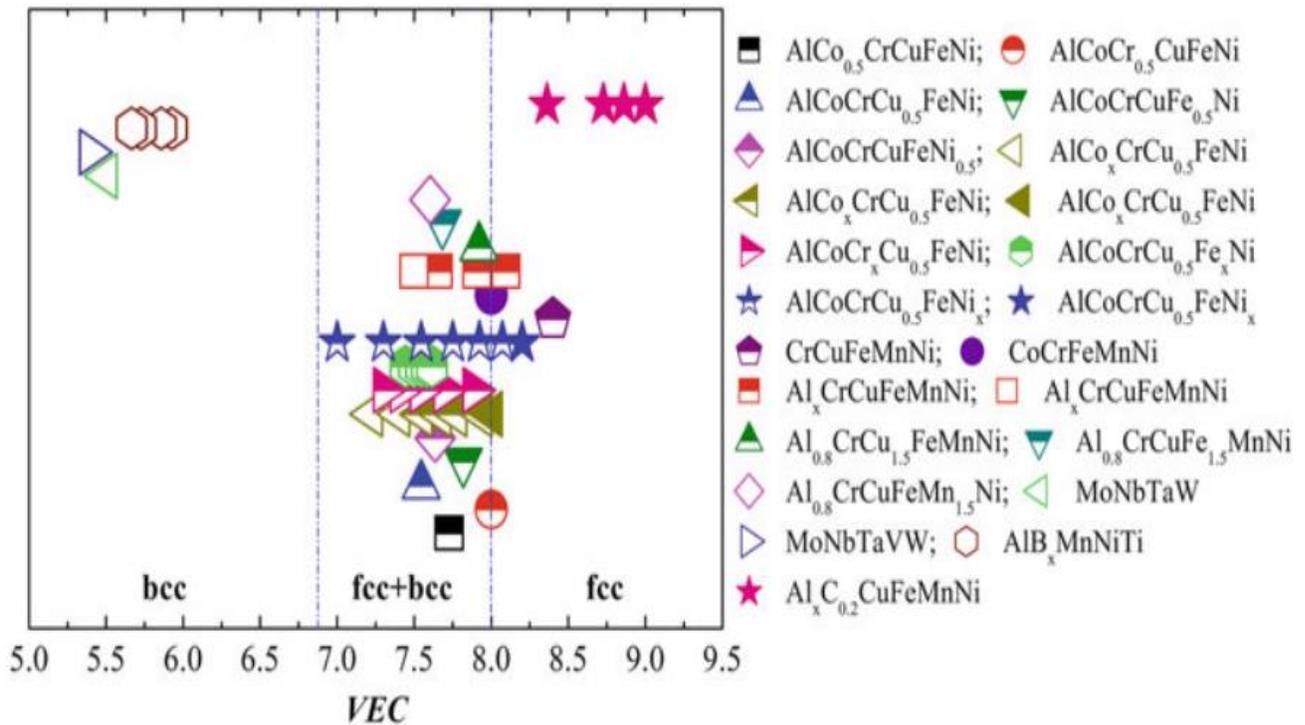


Figura 2: Estructura predominante de las aleaciones de alta entropía y multi-elemento principal según la concentración de electrones de valencia (Gao, y otros 2016).

Hasta ahora, todo parece funcionar dentro de las HEAS y aleaciones MPE; sin embargo, si a la naturaleza le gusta algo, es demostrar que al *mono desnudo* (Morris 1967), le falta mucho que aprender. La figura 3 es una imagen reproducida

del libro de Gao para ilustrar el relativo éxito que estos modelos han tenido en la producción de soluciones sólidas (Gao, y otros 2016).

Podemos observar que en efecto existen tendencias dentro de estos valores y que estas pueden indicar si los sólidos van formar soluciones sólidas o no. Sin embargo, hay claras excepciones a dichas reglas. Lejos de poder decir si estos modelos son buenos o malos, son reflejo de que aún tenemos mucho que investigar y estos puntos anómalos pueden augurar que un cambio paradigmático dentro de la predicción de formación de fases se encuentra por venir.

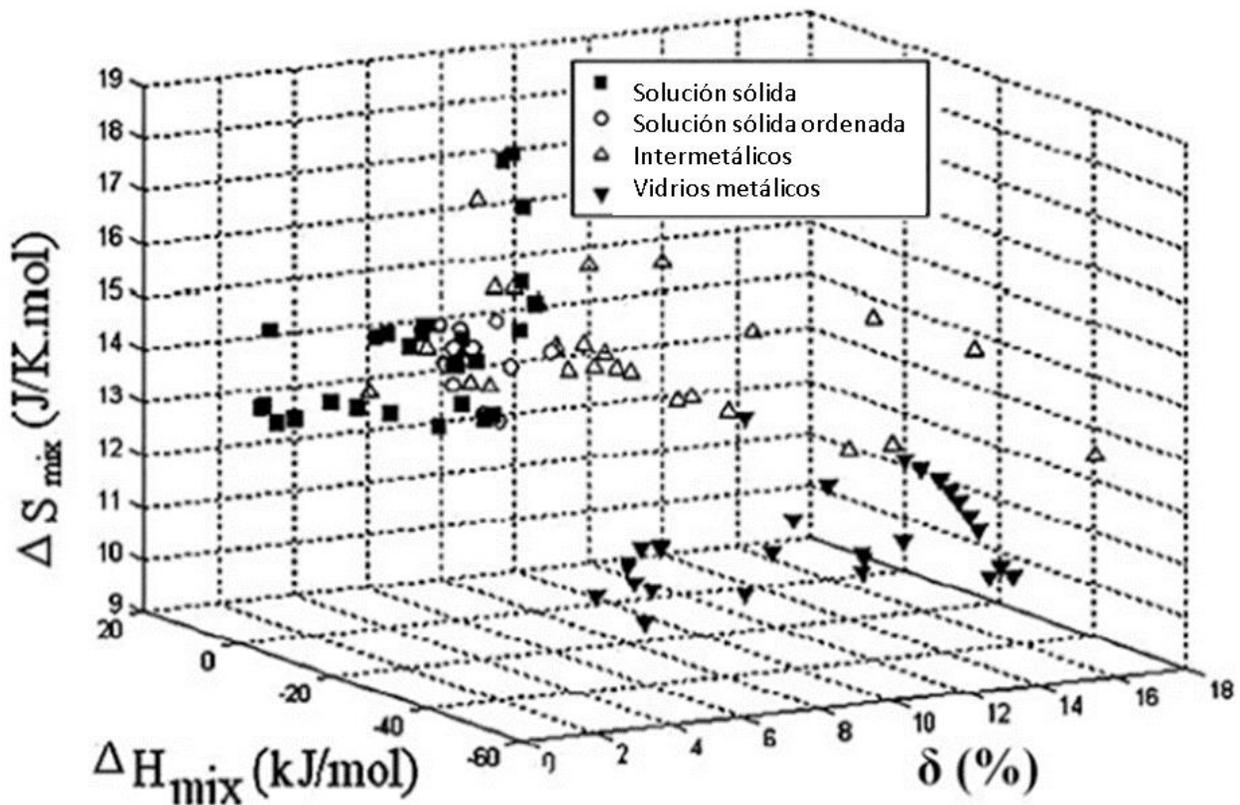


Figura 3: Microestructura de las aleaciones de alta entropía y multi-elemento principal en función de la entropía y entalpía de mezclado y el factor delta (Gao, y otros 2016).

Hipótesis

Al aumentar la concentración de TiNbZr en el sistema aleaciones $(\text{CoCr})_{100-x}(\text{TiNbZr})_x$ sintetizadas por colada por succión, la ductilidad, la resistencia y la dureza de la aleación aumentará debido a la formación de una sola solución sólida.

Objetivo General

- Producir una aleación base Co, Cr, Ti, Nb y Zr más dúctil, y resistente que la aleación CoCr para aplicaciones estructurales, en las industrias aeroespacial, automotriz e incluso médica.

Objetivos Particulares

- Resolver las ecuaciones de Boltzman para ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , para los factores Ω y σ y para la VEC de las composiciones planteadas.
- Sintetizar una serie de muestras hechas de la aleación $(\text{CoCr})_{100-x}(\text{TiNbZr})_x$ con $x= 0, 48, 60, 78$ y 100 % at a través de colada por succión en atmosfera inerte para ser caracterizadas mecánica y metalográficamente.
- Una vez hechas, se verificará la composición de las probetas a través de EDS, se identificarán las fases presentes en la aleación a través de Dr-X y análisis metalográfico complementado con SEM para identificar las fases presentes y su microestructura

- Simular los diagramas de fases al equilibrio para las composiciones determinadas para comparar las fases formadas teóricamente con las encontradas experimentalmente
- Determinar las propiedades mecánicas de las aleaciones sintetizadas con ensayos de compresión y medición de dureza para conocer las propiedades mecánicas del material.

1. Marco teórico

La aleación CoCr como aleación comercial.

El desarrollo industrial demanda materiales cada vez más resistentes, más ligeros, con resistencias a la corrosión más altas y que todo esto lo hagan a temperaturas cada vez más extremas. El dominio indiscutido del acero como material estructural se encuentra amenazado; aleaciones modernas como el Hasteloy, compuestas de Co, Cr, Ni y Mo, o el Inconel, base Ni y Co, ganan terreno como materiales de usos especiales que requieran alta resistencia a altas temperaturas, como las alabes de las turbinas, o como materiales resistentes a la corrosión a pesar de cambios de temperatura, como las tuberías de hidrocarburos.

Particularmente, la aleación CoCr ha visto pocas aplicaciones dentro del campo de los materiales fuera de su aplicación como prótesis dentales por su alta resistencia a la corrosión.

La aleación CoCr es tan frágil que las piezas fabricadas de esta aleación no pueden ser maquinadas de ninguna forma convencional (Baron, y otros 2015).

Entonces, los usos que se le han dado a esta aleación son de muestras que provienen de fundiciones con la forma específica (Limmahakhum, y otros 2017). Adicionalmente, las piezas fabricadas de este material son muy poco resistentes al desgaste (Koizumi, y otros 2013).

La aleación CoCr, en su composición equiatómica, a temperatura ambiente y enfriada en condiciones de equilibrio tiene estructura σ (Figura 4).

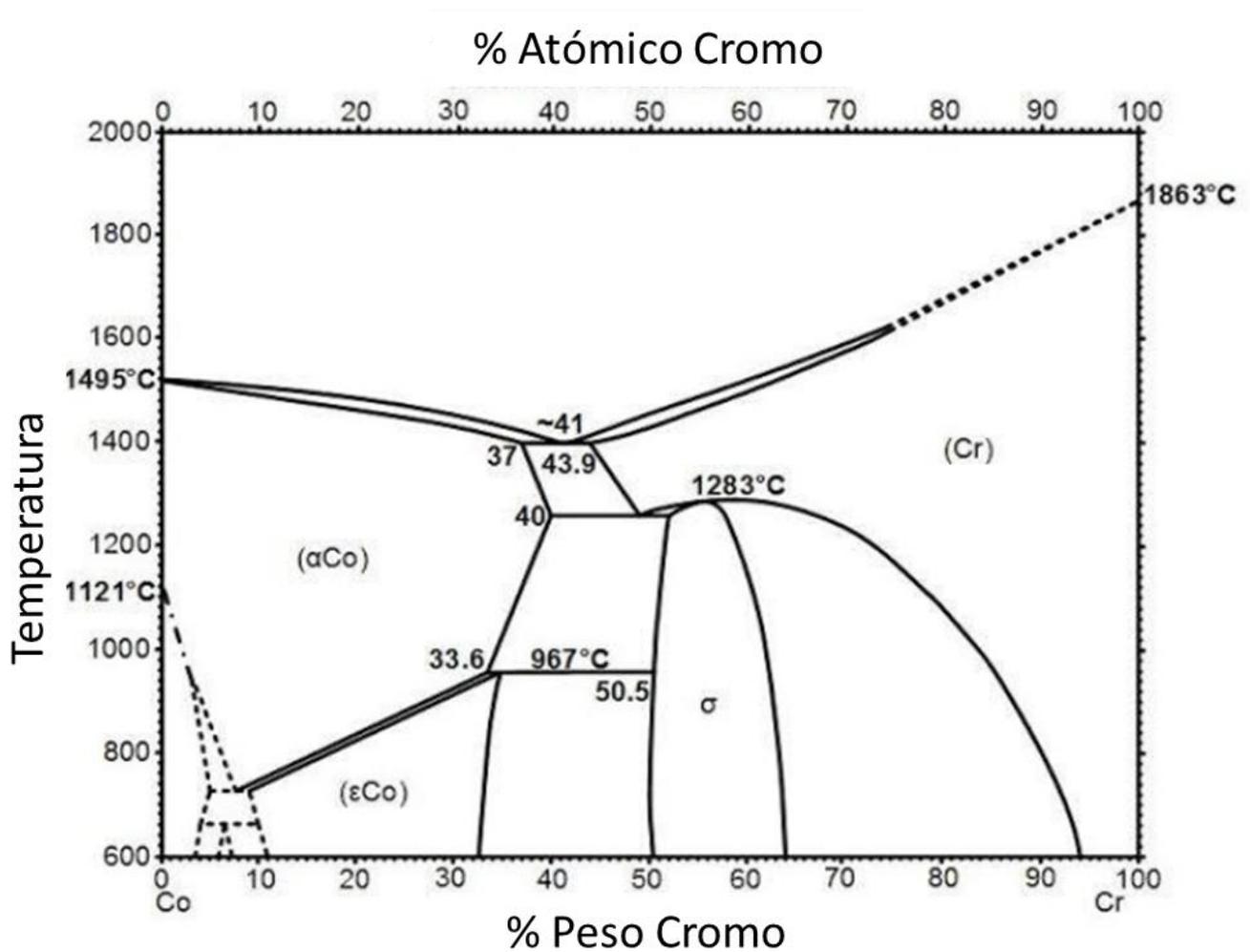


Figura 4: Diagrama de fases al equilibrio en función de la temperatura para el sistema Co-Cr (Baron, y otros 2015).

La aleación TiNbZr

Esta aleación de titanio ha despertado gran interés entre los científicos de materiales por sus particulares propiedades mecánicas. Esta aleación tiene una gran capacidad de deformarse plásticamente al grado de que algunos autores han llamado a este comportamiento “superplasticidad”. Esto, aunado con que esta aleación es más resistente a la corrosión que aleaciones comerciales de Ti-Al-V (Roselino Ribeiro, y otros 2013) ha generado altas expectativas para este material. Sin embargo, no ha logrado aplicarse como biomaterial debido a su baja resistencia al desgaste y poca dureza en comparación con otras aleaciones de Ti (Meng, y otros 2014).

En proporciones equiatómicas, esta aleación presenta una microestructura compuesta por dos fases, denominadas α -Ti y β -Ti. Estas fases se distinguen entre sí por su secuencia de apilamiento, es decir, tienen sistemas cristalinos HCP y BCC, respectivamente. Para explicar el comportamiento “superplástico” se ha estudiado primero el mecanismo de fractura y se encontró que el mecanismo prevaleciente es el de “Coalescencia microvoide”, que consiste en la nucleación, crecimiento y coalescencia de microgrietas.

El secreto para las propiedades mecánicas de esta aleación parece estar relacionado con la forma en la que nuclean las grietas, ya que las zonas donde típicamente comienzan a nuclear son aquellas en las que haya una gran tensión superficial, como las que se encuentran en un límite de grano o en una inclusión. En la aleación TiNbZr se observa que en estas regiones donde puede haber una gran tensión superficial prevalece un mecanismo de movilización de dislocaciones

denominado bandas “kinks”, que son zonas donde el cristal “se dobla” sin romperse (Figura 5) (Ozan, y otros 2019) (Dewey 1965).

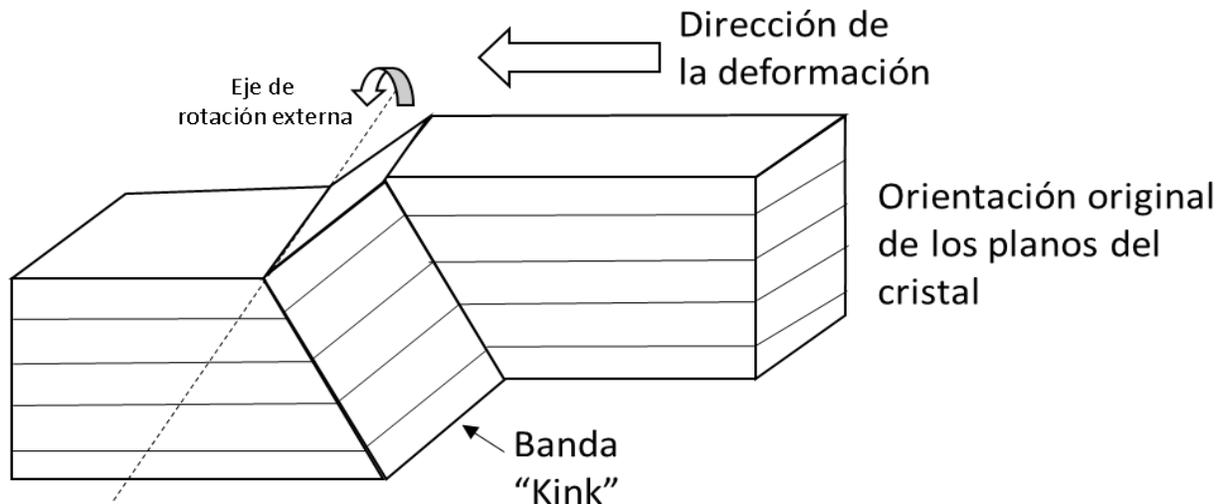


Figura 5: Diagrama de formación de “kinks”.

Técnicas de caracterización mecánica

Las propiedades físicas de un material se prueban a través de ensayos mecánicos. Estas pruebas tienen como finalidad obtener información de la microestructura de un material, de los procesos de maquinado a los que fue sometido y es parte fundamental del estudio de los materiales ya que permite relacionar la microestructura con sus propiedades macroscópicas.

Resistencia a la penetración

Comúnmente denominada Dureza, la resistencia a la penetración de un material mide la energía necesaria por unidad de área para deformar la muestra plásticamente. La deformación se produce con la indentación de un penetrador

con dimensiones conocidas y una carga (Chambers 1979). Dependiendo de la morfología del indentador y la carga empleada, se genera una escala. Las más empleadas son las escalas Brinell, Rockwell y Vickers.

La escala Brinell utiliza un indentador de acero, por lo que típicamente se utiliza en materiales con poca dureza (como polímeros) o en muestras delgadas. Cuando se requiere utilizar esta escala en materiales más resistentes, se puede utilizar un indentador de carburo de tungsteno. Para emplear esta escala se utilizan tres cargas: 3000, 1500 y 1000 N/Kgf¹. Sin embargo, pueden usarse otras. Los valores que resultan de utilizar esta escala se reportan con el diámetro del indentador, la carga usada y el material de fabricación del indentador. Lo anterior favorece que sea una escala versátil y difundida para su uso en materiales diversos (Askeland 1998).

La escala Rockwell es la escala más popular para aceros con tratamientos térmicos o aleados, que típicamente tienen mayor dureza. Para esta escala se usan dos tipos de indentadores. El primero está hecho de acero aleado y tratado térmicamente, tiene forma esférica y puede ser de 1/16, 1/8, 1/4 o 1/2 de pulgada. El segundo es cónico con punta de diamante en un ángulo de 120°.

Para realizar el ensayo, primero se hace presión sobre la muestra, a este primer paso se le conoce como un “precargado” de 10 kgf. Esto se hace para exacerbar la deformación elástica del material. Acto seguido se cubre una carga hasta alcanzar una total de 60, 100 o 150 kgf. La combinación de indentador con la

¹ Un kilopondio (kgf) equivale a un 1kg x 9.8 m/s²

carga secundaria dan como resultado las distintas escalas Rockwell (Tabla 1) La gran mayoría de los resultados de estas escalas pueden interconvertirse entre sí (Cain 1993).

Tabla 1: Escalas de dureza Rockwell.

Escala	Símbolo	Carga (kgf)	Indentador
A	HRA	60	Diamante
B	HRB	100	1/16' acero
C	HRC	150	Diamante
D	HRD	100	Diamante
E	HRE	100	1/8' acero
F	HRF	60	1/16' acero
G	HRG	150	1/16' acero
H	HRH	60	1/8' acero
K	HRK	150	1/8' acero

Finalmente, la escala Vickers. Este ensayo es conocido como uno universal para medir dureza debido a la gran variedad de cargas que pueden ser empleadas. Estas van desde 5 hasta 150 kgf. En la escala Vickers se utiliza un indentador piramidal fabricado de diamante en un ángulo de 136°. Los resultados de esta prueba tienen una notación particular: xxxHVyy/zz donde xxx representa el valor obtenido, HV indica que se trata de escala Vickers, yy es la carga empleada en kgf y zz es el tiempo en el que se ejerce la carga. Los valores de zz típicamente son de 10 o 15 s con variaciones para distintos materiales llegando hasta 20 s. Para

ver con mayor detalle las características de los ensayos empleados para determinar la resistencia a la penetración, ver anexo 1: Resistencia a la penetración.

Ensayo de compresión

El ensayo de compresión, consiste en ejercer dos fuerzas paralelas, pero en sentidos opuestos (Figura 6-A) sobre la superficie de la muestra, comprimiéndola. El resultado de esta prueba se conoce como “curva esfuerzo deformación” (Figura 6-B). De esta prueba se puede obtener el módulo de elasticidad, el punto de fluencia, la resistencia y la máxima resistencia a la rotura. Adicionalmente, al realizar este ensayo podemos obtener información acerca de la tenacidad y resiliencia del material (Chambers 1979).

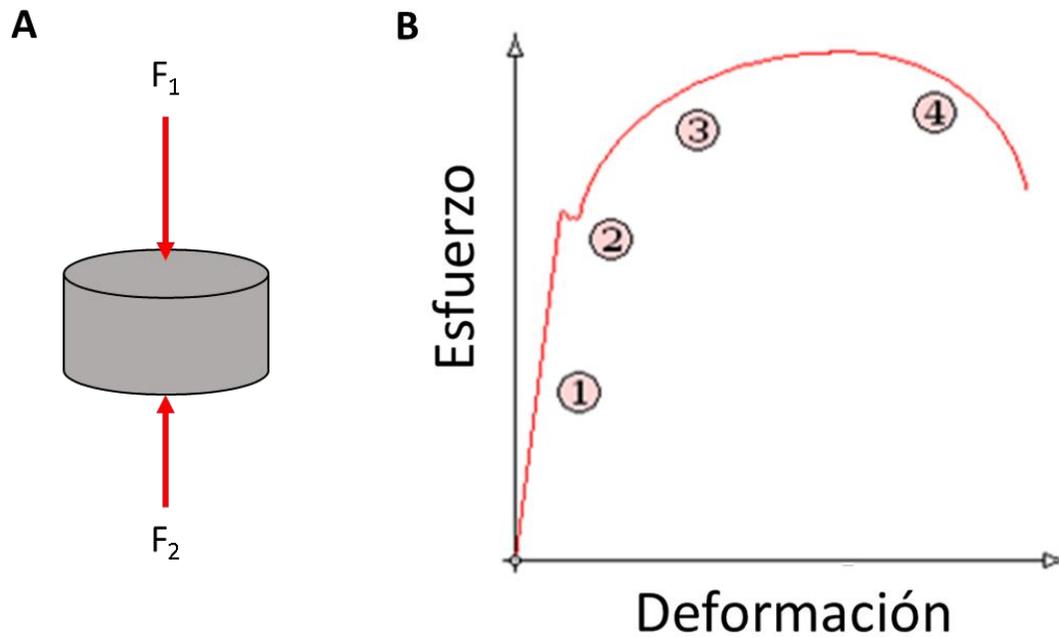


Figura 6. A. Esquema representando el balance de fuerzas empleado en el ensayo de compresión. B. Curva esfuerzo deformación genérica. 1. Zona elástica 2. Esfuerzo de fluencia. 3. Zona de deformación plástica. 4. Estricción. Imagen tomada de: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Curva_tensi%C3%B3n_deformaci%C3%B3n_zonas.png consultada el día 26/10/2022.

Técnicas de caracterización metalográfica

Para conocer las fases que componen a un material existen diversos métodos que en conjunto brindan información fundamental de la microestructura del material. Esto, en conjunción con los ensayos mecánicos dan pie a los usos que un material pudiera tener.

Análisis metalográfico

Esta técnica es la que dio pie a la metalurgia moderna. Se comienza desbastando al material en dos etapas, una gruesa y una fina. El desbaste grueso busca

generar una superficie plana con lijas gruesas o cintas de esmeril, mientras tanto el desbaste fino busca que esta superficie plana sea homogénea, esto se logra con lijas con tamaño de grano cada vez más pequeño. Esta primera etapa debe hacerse con sumo cuidado para no generar surcos o incrustaciones en la muestra.

Después, la muestra es pulida hasta alcanzar un acabado “de espejo”. Este acabado se verifica con un microscopio óptico, cerciorándose de que se produjo una superficie plana y homogénea hasta el punto de reflejar la luz. El pulido se hace con un paño y un abrasivo. La decisión de la naturaleza del abrasivo depende del material. El abrasivo más común es la alúmina (Al_2O_3) de distintos tamaños de partícula, seguido del polvo de diamante. Ambos abrasivos pueden estar disueltos en distintos medios como agua, alcoholes o hidrocarburos.

Tras el pulido, se hace un ataque químico. Este proceso busca producir un contraste entre las distintas fases del material a partir de que cada fase tiene un ordenamiento diferente. El fundamento del ataque químico es la oxidación selectiva de una de las fases procurando dejar intactas las demás. La fase que se oxida puede disolverse en el medio, dejando atrás una superficie que refleje la luz de manera diferente o producir óxidos coloridos (Vander Voort 2004).

Microscopía óptica y estereoscópica

Para la ciencia de materiales, particularmente en metales y aleaciones, la microestructura es fundamental, pero ésta es demasiado pequeña como para observarse a simple vista. Como primer aproximación, se utiliza un microscopio estereoscópico (Figura 7-B). Este microscopio tiene pocos aumentos, que se

logran a través de la proyección de una imagen a través de una serie de lentes hasta un ocular.

Para una observación a mayores aumentos y con más detalles, se utiliza un microscopio de platina invertida (Figura 7-A). La posición de la platina respecto de la muestra y el haz de luz son muy importantes ya que, la mayoría de las muestras metálicas observadas no son translúcidas y esta configuración de la platina refleja el haz de luz sobre la muestra y a través de los lentes, generando imágenes a mayores aumentos que un estereoscópico (Figura 7-C).

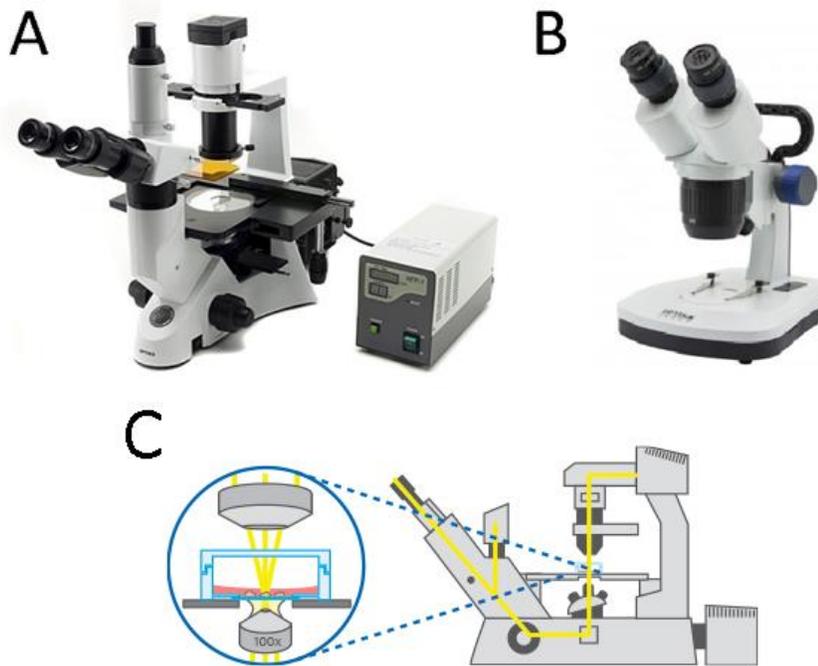


Figura 7. A Microscopio de platina invertida. B. Microscopio estereoscópico. C. Diagrama del funcionamiento de un microscopio de platina invertida. Imágenes tomadas de: A. <https://www.interempresas.net/Medico-hospitalario/FeriaVirtual/Producto-Microscopio-trinocular-Invertido-Optika-XDS-2FL-101741.html> Consultada el día 02/11/2022 B. <https://www.microscopio.com/microscopios-estereoscopicos/6538-microscopio-estereoscopico-optika-sfx-52.html> consultada el día 02/11/2022 y C. <https://ibidi.com/content/212-inverted-and-upright-microscopy> consultada el día 21/11/2022

Microscopía electrónica de barrido

Para conocer las estructuras más complejas y pequeñas de los materiales se requiere de la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Esta técnica de microscopía tiene como fundamento el hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra y analizar los haces difractados y reflejados. Esto, con el fin de conocer la composición de la muestra y obtener imágenes de muy alta resolución con grandes aumentos (Figura 8-A).

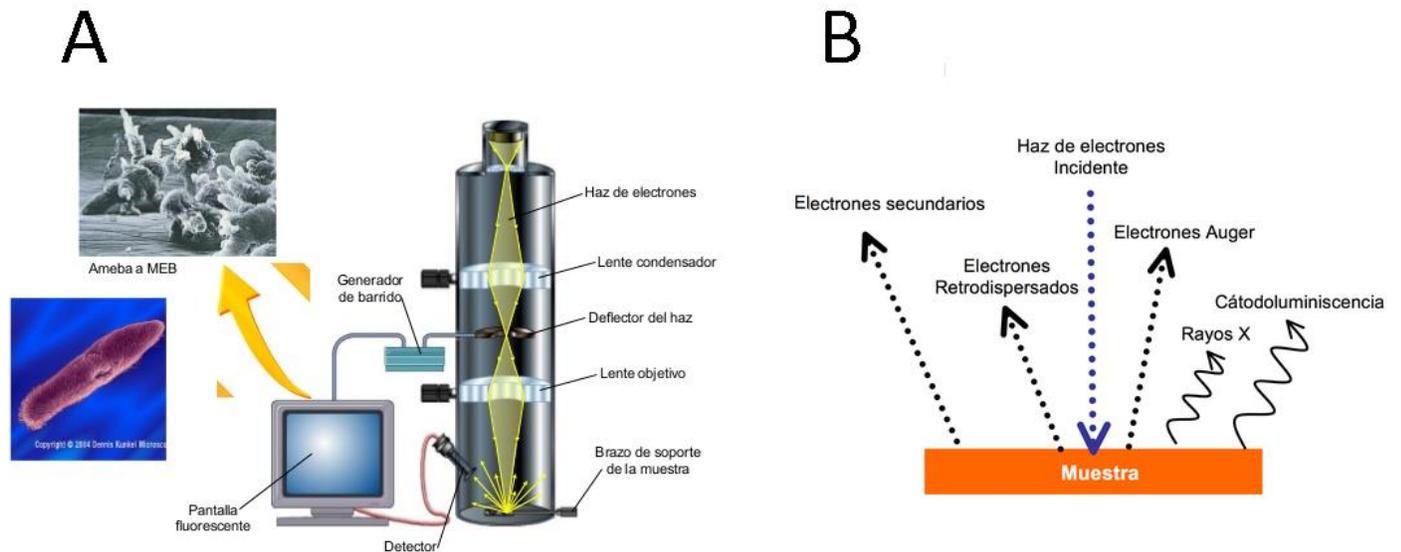


Figura 8. A. Diagrama del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. B. Esquema de los electrones producidos y detectados en SEM. Imágenes tomadas de: A. Imagen tomada de <https://metodosexperimentales.wordpress.com/microscopia-electronica-de-barrido-sem/> consultada el día 21/06/2023 y B. <https://www.pardell.es/el-microscopio-electronico-de-barrido-sem.html> consultada el día 21/06/2023.

El aumento y la resolución de la imagen generada son dependientes del voltaje empleado para acelerar los electrones y es inversamente proporcional a su longitud de onda.

Cuando el haz de electrones colisiona en una superficie, ocurre una dispersión de su energía cinética (Figura 8-B). Esta dispersión puede producir varias señales, entre las cuales están: electrones secundarios, rayos X característicos, electrones Auger, emisión de rayos X característicos, electrones retrodispersados y radiación Bremsstrahlung. Cada una de estas señales da información particular de la muestra como puede verse en la figura 8-B (UI-Hamid 2018). A continuación se describirán los principales tipos de señales recolectados en esta técnica.

1) Electrones secundarios

Estos son los electrones que se producen en mayor densidad comparado con los demás tipos, por lo tanto, la señal producida tendrá mayor resolución. Estos electrones se producen cuando el haz primario incide sobre la muestra y extrae un electrón de la muestra, ionizando la muestra. Estos electrones se consideran de baja energía (en relación a los demás tipos), por lo que solo llegan al sensor los producidos cerca de la superficie, dando información topográfica de la muestra (Figura 8-B) (UI-Hamid 2018).

2) Rayos X característicos

Este tipo de señal proviene de una profundidad mayor que la proveniente de los electrones secundarios; esto provoca que la información obtenida de estos tenga menor resolución espacial. Esta señal se produce cuando un electrón es emitido de su orbital en la muestra y uno de niveles superiores de energía desciende para ocupar su lugar, al hacerlo, se emite energía en forma de rayos X. Estos rayos X

pueden ser empleados para conocer la composición química del átomo emisor (figura 8-B) (UI-Hamid 2018).

3) Electrones Auger

Estos electrones se producen cuando la energía emitida en forma de rayos X característicos no sale del átomo, sino que su energía es empleada para emitir un electrón de un nivel superior, pero de menor energía. Es a este electrón al que se nombra electrón Auger.

Los electrones Auger pueden ser empleados para determinar la composición química del átomo emisor. Por la baja energía que poseen, generalmente solo son detectables los producidos cerca de la superficie de la muestra (figura 9) (UI-Hamid 2018).

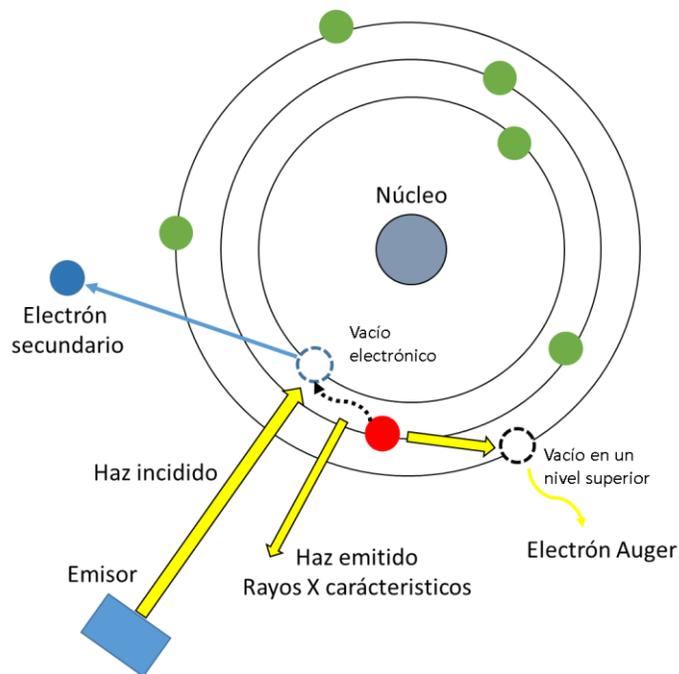


Figura 9: Esquema de producción de electrones secundarios, rayos X característicos y electrones Auger (UI-Hamid 2018).

4) Fluorescencia secundaria

Al emitirse un electrón Auger, un electrón de una capa superior puede descender en energía y ocupar su lugar, emitiendo rayos X. A esta segunda emisión se le conoce como fluorescencia secundaria (UI-Hamid 2018).

5) Electrones retrodispersados

Los electrones retrodispersados se producen cuando el haz incidido colisiona con el núcleo del átomo. Al hacerlo, el electrón incidido es emitido sin pérdida de energía. A este fenómeno se le conoce como dispersión elástica (UI-Hamid 2018).

Los electrones dispersados de esta manera poseen una gran energía (del orden de 50 eV). Debido a esto, pueden ser detectados a una mayor profundidad de la muestra. Estas señales dan información de la composición del átomo a través de cambios de contraste en la imagen: los átomos con mayor número atómico producen una imagen más clara, ya que hay más posibilidades de que ocurra la dispersión, mientras que imágenes más oscuras serán producidas por átomos más ligeros (UI-Hamid 2018).

6) Radiación Bremsstrahlung

Cuando el haz primario es dispersado por el núcleo y ocurre una pérdida de velocidad, se dice que ocurre una dispersión inelástica. La diferencia de energía es emitida como luz con longitud de onda en el intervalo de los rayos

X. Esta radiación es conocida como radiación Bremsstrahlung (UI-Hamid 2018).

La magnitud de la señal producida depende de distintos factores, entre los que destacan:

- a) La intensidad de corriente del haz de electrones incididos.
- b) Voltaje con el que se aceleran los electrones.
- c) Densidad de la muestra.

En general, a mayor intensidad de corriente y voltaje, el haz tendrá una mayor penetración en la muestra y si ésta tiene elementos con un mayor número atómico, la penetración será menor (UI-Hamid 2018).

Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva

La espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS, EDX, EDXS o XEDS por sus siglas en inglés) es una técnica analítica que se usa para identificar la composición elemental de una muestra. Es una técnica no destructiva y es considerada superficial (Chambers 1979). El fundamento de esta técnica es el análisis de los rayos X característicos producidos al hacer incidir electrones sobre la muestra. En condiciones basales, los átomos tienen una configuración electrónica particular denominada "ground state". Al hacerse incidir el haz de luz sobre la muestra, se producen excitaciones electrónicas; estas provocan el desprendimiento de electrones de las capas internas de los átomos, denominadas capas *K*. Al haber un vacío electrónico, electrones de niveles superiores (*L* o *M*) decaen para ocupar el sitio de menor energía, liberando energía en forma de luz

con longitud de onda en la región de los rayos X. Si el electrón decae de la capa M a K , la radiación emitida se denota como $L\beta$, si es de la M a L , $K\beta$ y si es de L a K , $K\alpha$ (Figura 10) (UI-Hamid 2018). Esta nomenclatura tiene su origen en la configuración de Bohr. En términos modernos, las capas coinciden con el número cuántico principal ($n=1, 2, 3\dots$). La cantidad de electrones que puede contener cada capa obedece la regla $2(n^2)$ (Casabó I. Gispert 2014). La diferencia entre la energía desprendida y la energía necesaria para desprender el electrón, así como el número de electrones que participan en este proceso será particular para cada configuración electrónica, lo que da pie a la identificación del átomo del que se trata (figura 10).

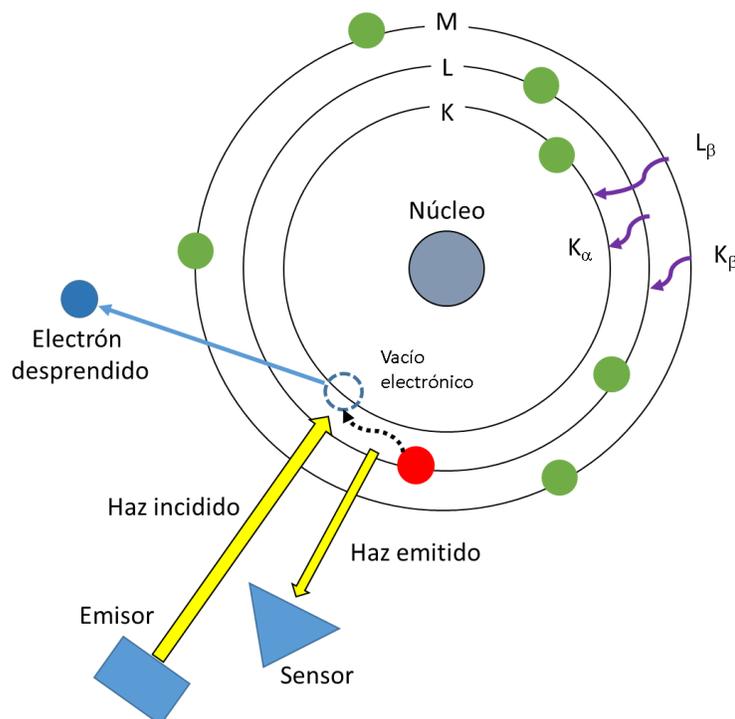


Figura 10: Esquema del fundamento de la Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva con la nomenclatura de los rayos X (UI-Hamid 2018).

Con la información recopilada, utilizando esta técnica, es posible la identificación de los átomos presentes y generar información sobre la abundancia relativa de los elementos de una muestra. Como limitantes de esta técnica tenemos la inexactitud para ciertas composiciones, particularmente aquellas en las que se dé la superposición de picos de emisión de rayos X de algunos elementos, como por ejemplo de Ti k_{β} y V k_{α} o Mn k_{β} y Fe k_{α} . Adicionalmente, debido a que la emisión de rayos X en la muestra ocurre en todas direcciones, existe la posibilidad de que las señales no incidan sobre el detector; causando errores para detectar cantidades pequeñas de elementos.

Difracción de rayos X

Existen diversas técnicas experimentales que comparten como principio la interpretación de patrones de difracción de la radiación producidos al bombardear una muestra. Los tipos de radiación pueden ser electrones, neutrones y más comúnmente, los rayos X.

A continuación se describirán de manera general algunas particularidades de la técnica de difracción de rayos X, aunque es importante mencionar que estas se pueden aplicar a cualquier técnica de difracción de la radiación.

Condiciones generales para la difracción

Esta sección tiene como propósito enunciar las condiciones geométricas generales necesarias para que se dé la interferencia constructiva del haz incidido

en la estructura cristalina. Estas condiciones son la base de cualquier experimento en el cual se midan las intensidades de la radiación difractada.

Estas tienen como propósito:

1. Determinar la periodicidad, simetría y orientación de un cristal.
2. Obtener mediciones precisas de las intensidades de los haces difractados.

Ley de Bragg

Esta ecuación relaciona la longitud de onda incidente (λ) y el ángulo incidente (θ) con la distancia entre los planos de la red cristalina (d). Esta ecuación se cumple cuando se da una interferencia constructiva entre los haces incididos, cosa que ocurre cuando la diferencia entre sus fases es proporcional a 2π .

Si las condiciones anteriores se cumplen, la ley de Bragg es:

$$n\lambda = 2d * \text{sen}(\theta)$$

Donde, n se denomina el “orden de la difracción” y representa un número entero, que aunque es adimensional, es indicativa del número de veces que la onda es difractada o desviada al paso por la muestra (Magnusson 2017).

Ecuaciones de Laue

La difracción de la luz en una red cristalina solo ocurre en orientaciones permitidas. Los ángulos en los que se da la difracción son determinados por la distancia en la que se repite la red y por la longitud de onda que se incide.

Para relacionar estos ángulos de incidencia con los parámetros en los que se repite la red, se utilizan las ecuaciones de Laue.

$$a(\cos\alpha_0 - \cos\alpha) = h\lambda$$

$$b(\cos\beta_0 - \cos\beta) = k\lambda$$

$$c(\cos\gamma_0 - \cos\gamma) = l\lambda$$

Dónde α , β y γ representan los ángulos formados entre el haz difractado con los ejes de la celda unidad, a , b y c . Mientras tanto, los ángulos formados entre el haz incidente los ejes de la celda unitaria son α_0 , β_0 , y γ_0 . A los enteros h , k y l se les denomina índices de Miller.

Método de refinamiento de Rietveld

Este método fue descrito en 1969 por Hugo Rietveld para caracterizar materiales cristalinos. Este método utiliza una aproximación matemática denominada “mínimos cuadrados” para aproximar un patrón de difracción calculado con uno medido (García 2007).

Esta aproximación matemática, permite modelar difractogramas a partir del conocimiento de las estructuras de las fases cristalinas identificadas incluyendo sus microestructuras y los defectos presentes en la red. Ha sido difundido ampliamente debido a que su creador distribuyó de manera gratuita el código empleado, por lo que distintas plataformas gratuitas para el análisis de patrones de difracción lo utilizan (García 2007).

El patrón calculado proviene de una aproximación lineal del factor de estructura como función de los parámetros de ajuste (i.e el difractograma experimental). Estos parámetros de ajuste (o refinamiento) en general incluyen: Los parámetros de celda, las coordenadas atómicas, la temperatura, el tamaño del dominio cristalino e incluso factores instrumentales como el ancho y alto del pico de difracción. La expresión que se busca minimizar durante el ajuste por mínimos cuadrados se llama residuo, S_y y se calcula con la siguiente ecuación:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2$$

Donde $y_{i(obs)}$ y $y_{i(calc)}$ representan las intensidades observadas y calculadas en el punto i del patrón de difracción. Mientras que W_i es un factor denominado “peso respectivo” que se asocia a estas intensidades (García 2007).

El proceso de refinar una estructura cristalina consiste en hallar los valores óptimos de estos valores de tal manera que S_y adquiera el menor valor posible (García 2007). El cálculo de los valores de $y_{i(obs)}$ y $y_{i(calc)}$ se hacen a través de ecuaciones que relacionan los factores de estructura, de escala, de Lorentz, los ángulos de Bragg y el factor de absorción (García 2007).

2. Procedimiento experimental

Para la realización del presente trabajo se siguieron los siguientes pasos:

1. Síntesis del sistema CoCrTiNbZr

1. Se resolvieron las ecuaciones de Boltzman mediante la aproximación de Miedema.

Una vez obtenidos los cálculos de aquellas composiciones que pudieran dar lugar a la formación de una solución sólida, se calculó la cantidad de masa necesaria para sintetizar cada lingote (20g) con la composición elemental seleccionada. Las cantidades empleadas de cada elemento se encuentran resumidas en la tabla 2.

Tabla 2: Cantidad de masa empleada para la síntesis de 20 g.

X (%at)	Composición	Masa (g)				
		Co	Cr	Nb	Ti	Zr
0	CoCr	10.63	9.37	0	0	0
48	(CoCr) ₅₂ (TiNbZr) ₄₈	4.65	4.10	4.51	2.32	3.32
60	(CoCr) ₄₀ (TiNbZr) ₆₀	3.44	3.03	5.42	2.79	5.32
78	(CoCr) ₂₂ (TiNbZr) ₇₈	1.79	1.58	6.66	3.43	6.54
100	TiNbZr	0	0	7.91	4.08	8.01

Para asegurar la pureza de los materiales, los elementos empleados fueron de al menos 99.9% de pureza. Las cantidades deseadas de material fueron pesadas en una balanza analítica Radwag PS 1000.R1.

Una vez pesados los metales, se colocaron dentro de un horno de arco eléctrico junto con una muestra adicional de titanio. Una vez dentro del horno, se hace vacío sobre la cámara hasta alcanzar una presión de al menos 1.9×10^{-3} bar. Posteriormente, se purgó la cámara de vacío con Ar tres veces. Esto con el fin de minimizar la posibilidad de encontrar oxígeno, nitrógeno u otros gases que pudieran generar óxidos o compuestos sobre las muestras.

Tras las purgas, la cámara se llenó hasta alcanzar 4/5 de atmósfera de Ar, que servirá para generar el arco eléctrico. El Ar empleado para este trabajo es de alta pureza (>99%).

Una vez que el sistema fue purgado y llenado con Ar, el lingote adicional de titanio se calentó hasta fundirse. Es importante mencionar que se emplea titanio por la alta solubilidad que el oxígeno tiene en este metal; de esta manera se busca que cualquier rastro de oxígeno que pudiera quedar dentro del sistema se capture. Con esta finalidad, otros metales en los que el oxígeno sea soluble pueden ser empleados (Ver anexo 2, Diagrama de fases Ti-O). Posteriormente, las muestras que inicialmente eran láminas o lingotes, fueron fundidos tres veces para generar muestras homogéneas.

Tras la fundición en lingotes, se juntaron en cámaras adyacentes para su mezclado entre sí. La fundición final se hizo cinco veces para garantizar la homogeneidad de la aleación producida. Al término de la tercera fundición, se dejó el material enfriar dentro de la cámara antes de abrirse (Figura 11).

2. Fundición en horno de arco eléctrico y colada por succión:

Una vez que se contó con los lingotes de la aleación, se reintrodujeron al horno de arco eléctrico y se siguió el mismo procedimiento de purgas del sistema.

Una vez purgado el sistema, cada muestra fue fundida sobre la platina de colada por succión. En el momento en que la muestra se encuentra completamente fundida, se acciona un pedal que provoca que la bomba de vacío del equipo succione la muestra. El material líquido se introduce rápidamente a un molde cilíndrico de cobre con dimensiones de 6x25 mm. Este proceso ocasiona el enfriamiento rápido de una fracción de material. Los lingotes obtenidos de esta forma pesaron en promedio 5 g.

Tras la producción de cada lingote, se corta el remanente del material para seguir generando lingotes por succión. Con este método, se pudieron obtener tres lingotes de cada muestra de la aleación de 20g (Figura 11).

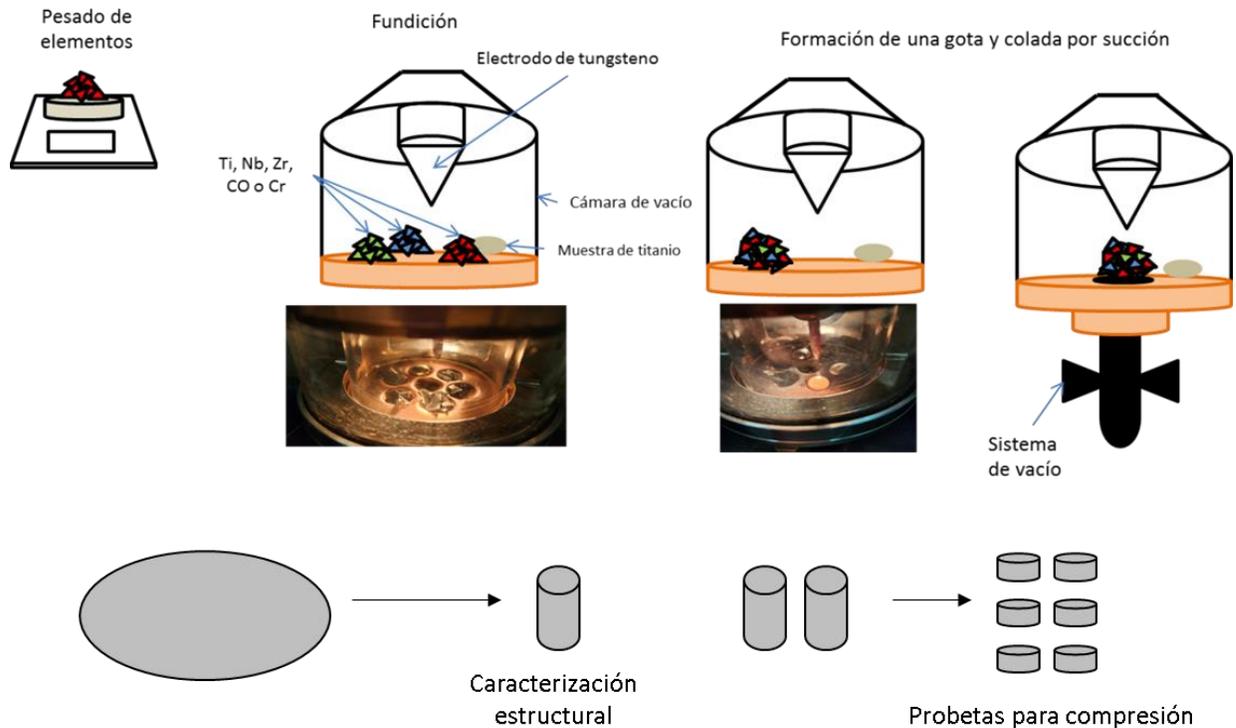


Figura 11: Proceso general de fabricación de una muestra de aleación multi-elemento principal

3. Corte de los lingotes para fabricar probetas de compresión cuyas dimensiones siguen lo establecido en las normas ISO-13314:2011 y su homólogo, ASTM E9:2019.

Cada uno de los lingotes producidos de esta manera fue cortado en cuatro secciones. Dando como resultado muestras cilíndricas de 6x5 mm que cumplen con las normas antes mencionadas.

A manera de resumen, para cada composición, se fabricó un lingote. Cada lingote se moldeó a tres cilindros, de estos, dos fueron maquinados para pruebas mecánicas y el tercero se utilizó para técnicas de caracterización. De cada uno de

los lingotes destinados para pruebas mecánicas, se maquinaron cuatro muestras de compresión.

2. Ensayos mecánicos

1. Dureza

Para esta prueba se utilizó un equipo Shimadzu HMV-G. Se partió de las muestras obtenidas en la colada por succión. Estas se desbastaron y pulieron de manera transversal a la barra a hasta alcanzar un acabado “a espejo” y dos caras paralelas entre sí. Las muestras se montaron en el porta muestras del equipo y se realizaron 10 mediciones por cada muestra para buscar la mayor repetitividad. Las mediciones se realizaron con una carga de 100 g por 15 segundos. Estas condiciones fueron seleccionadas de manera empírica. Tiempos más cortos de mantenimiento y fuerzas más grandes provocaron indentaciones irregulares que disminuyeron la confiabilidad de los resultados ya que produjeron desviaciones más grandes. Los datos obtenidos se promediaron y se determinó su desviación estándar.

2. Compresión

Se fabricaron en total 40 muestras de compresión. Ocho para cada composición. Estas muestras fueron ensayadas para obtener las curvas de compresión. Se realizaron al menos 5 ensayos por cada una de las composiciones; los resultados de las muestras que presentaron discontinuidades debidas a la colada o a errores de maquinado fueron eliminados.

Las muestras de compresión fueron cilíndricas de 5 mm de altura y 6 mm de diámetro. Estas se ensayaron a una velocidad de deformación de 4×10^{-4} 1/s.

3. Caracterización estructural y microestructural.

Una muestra por composición fue designada para ser empleada en el proceso de caracterización. Estas muestras se desbastaron a lo ancho para poder observar todo el perfil de enfriamiento. De estas muestras, una cara se desbastó con lijas con un tamaño de partícula sucesivamente más pequeño y finalmente fueron pulidas con alúmina con tamaño de partícula de $0.04 \mu\text{m}$ hasta obtener un acabado “a espejo”. Una vez pulida, se le hicieron las siguientes pruebas:

1. Se obtuvieron los difractogramas de las muestras utilizando un equipo Bruker D8 con radiación k_{α} de Cu y en un ángulo de difracción desde 20° hasta 90° .
2. Se observó la microestructura formada en un microscopio electrónico de barrido de efecto Schottky JEOL JSM-7600 (JSM-7600F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope de acuerdo con la

información del fabricante). En este mismo equipo se verificó la composición elemental de las muestras sintetizadas utilizando Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS). Este último análisis se realizó por puntos y por mapeo, tanto para verificar la composición de las fases formadas, como para observar la distribución de los elementos en la aleación.

4. Simulación de diagramas de fase.

Finalmente, los cálculos de los diagramas de fase fueron determinados utilizando el software Thermo-Calc en su versión 2022a. Se empleó la base de datos para aleaciones de alta entropía THCEA-3 (Thermo-Calc, Estocolmo, Suecia ©).

3. Resultados y discusión

Cálculos termodinámicos

En la tabla 3 se encuentran los resultados de los parámetros ΔS_{mix} , ΔH_{mix} , T_m , Ω , δ y VEC calculados.

Se puede notar que los valores obtenidos de ΔS_{mix} , ΔH_{mix} y δ para la aleación CoCr son menores que los valores obtenidos para las demás aleaciones. Esto es congruente con un sistema binario en el que hay un menor número de interacciones posibles con otros átomos. A pesar de esto, el valor obtenido de Ω es más alto que los obtenidos para x=48, 60 y 78 %at; esto se debe a la diferencia significativa encontrada entre los valores de ΔS_{mix} , ΔH_{mix} . Este comportamiento refleja que la energía necesaria para mezclar estos dos elementos es menor que la necesaria para formar una aleación ternaria o quíntaria. Haciendo un análisis análogo para los valores obtenidos de ΔS_{mix} y ΔH_{mix} , para la aleación TiNbZr, se puede clasificar esta aleación como una de mediana entropía.

Tabla 3: Resultados de los parámetros termodinámicos calculados

X (%at)	Composición	ΔS_{mix} (J/molK)	ΔH_{mix} (kJ/mol)	T_m (K)	Ω	Δ (%)	VEC
0	CoCr	5.76	- 4.44	2017.8	1.32	1.82	7.50
48	(CoCr) ₅₂ (TiNbZr) ₄₈	13.14	- 20.01	2059.1	1.35	4.62	5.98
60	(CoCr) ₄₀ (TiNbZr) ₆₀	13.38	- 18.69	2086.6	1.49	4.74	5.60
78	(CoCr) ₂₂ (TiNbZr) ₇₈	12.77	- 12.80	2127.9	2.12	4.70	5.03
100	TiNbZr	9.13	- 0.76	2155.4	3.96	4.26	4.33

Para las composiciones donde $x = 48, 60$ y 78 \%at se obtuvieron valores de ΔS_{mix} , Ω y δ semejantes entre si y, son indicativos de la formación de una solución sólida. Los valores obtenidos para ΔH_{mix} son lejanos de cero, sin embargo, estos valores siguen estando dentro del intervalo donde se forman soluciones sólidas. Adicionalmente, se puede notar que existe un máximo de ΔS_{mix} para el sistema equiatómico. Este comportamiento ya ha sido reportado y quiere decir que la aleación más favorecida entrópicamente es la equiatómica. Por lo tanto, es la que más probablemente forme una solución sólida (Guo y Liu, Phase stability in high entropy alloys: Formation of 2011) (J.-W. Yeh 2015) (Gao, y otros 2016).

El cálculo de la entalpía de mezclado de las distintas aleaciones MPE nos indica la afinidad que tienen los átomos de un elemento con los de otro. Valores positivos indican que el proceso de mezclar esos elementos requiere energía para llevarse a cabo (un proceso endotérmico), mientras que valores negativos nos indican que el proceso libera energía (un proceso exotérmico). La entalpía de mezclado entre cada par de elementos se encuentra en la figura 12.

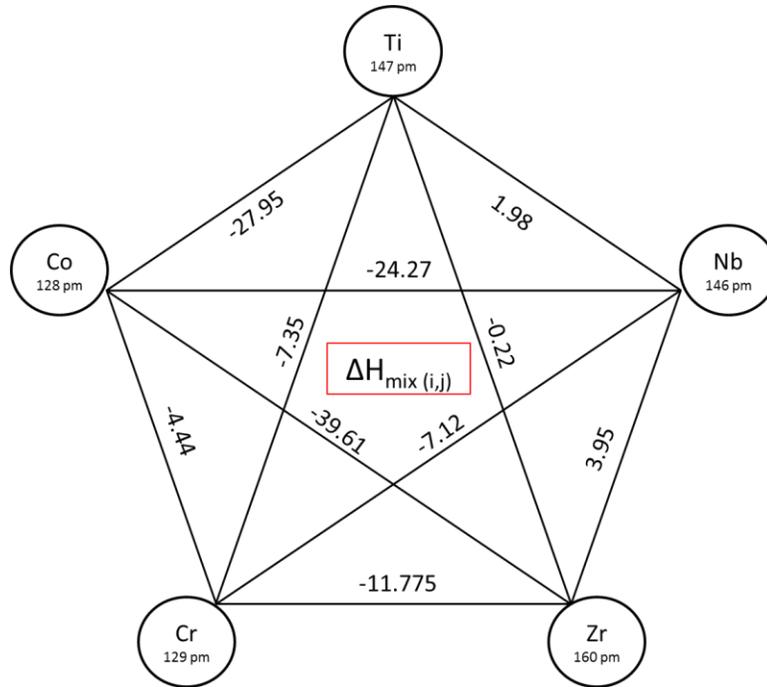


Figura 12: Entalpía de mezclado para los elementos empleados

Notamos entonces que, la mayoría de los procesos de mezclado son exotérmicos, salvo el mezclado de Nb-Ti y Nb-Zr. Esto no es sorprendente puesto que se trata de elementos metálicos que con relativa facilidad podrán formar mezclas. El que estos valores sean tan exotérmicos es un arma de dos filos respecto a la formación de aleaciones MPE; Yang *et. Al.* han sugerido que los valores para formar soluciones sólidas, ΔH_{mix} debe ser cercano a cero, ya que si estos valores se alejan de cero, los elementos tendrán una afinidad tal, que la posibilidad de formar compuestos en lugar de soluciones sólidas aleatorias aumenta (Yang y Zhang 2012). Es importante recalcar que esto solo es indicativo, ya que se han reportado aleaciones MPE que forman soluciones sólidas a pesar de que sus ΔH se alejan de cero (Figura 3) (Gao, y otros 2016).

Los radios atómicos metálicos de los elementos empleados se presentan en la Figura 12 (Greenwood y Earnshaw 1997). El intervalo de estos valores es de 128 a 190 pm, lo que representa una diferencia de aproximadamente 33%. Es interesante notar que entre mayor sea la diferencia de radios, la ΔH_{mix} aumenta. Esta relación también puede encontrarse al observar el modelo de Miedema *et al.* en el cual, el volumen de la aleación los componentes es directamente proporcional con la ΔH_{mix} . De la misma manera, entre mayor sea la diferencia de electronegatividad de los elementos, aumenta la ΔH_{mix} .

A continuación se discutirán los resultados del cálculo de VEC para las aleaciones sintetizadas (Tabla 3). Estos indican que la aleación CoCr formará una mezcla de estructuras BCC y FCC, mientras que será BCC para las demás aleaciones. Chen *et al.* Propusieron dividir los elementos aleantes de una aleación MPE en dos categorías: elementos *C* y *L*. Los elementos *C* reducen la distancia entre ellos mismos y sus vecinos inmediatos, favoreciendo las estructuras más compactas como la FCC o la HCP; mientras tanto, los elementos *L* tienden a aumentar la distancia entre los elementos vecinos, favoreciendo fases BCC. El comportamiento de cada elemento dentro de la red del material dependerá fuertemente del entorno electrónico en el que se encuentra. Es por esto que para determinar si un elemento se comportará como *C* o *L* es necesario comparar su valor de VEC contra el VEC promedio ponderado de la aleación. Se ha informado que los elementos *C* poseen valores de VEC menores al VEC promedio ponderado y los *L*, viceversa. En la tabla 4 se presentan los valores de VEC para cada elemento (Chen, *et al* 2018).

Tabla 4: Valores de VEC y Energía de Fermi para cada elemento empleado en la fabricación de las aleaciones MPE.

Elemento	Ti ¹	Nb ¹	Zr ²	Co ¹	Cr ¹
VEC	4	5	4	9	6
Energía de Fermi³ (eV)	1.5	1.41	1.95	-1.17	0.16

¹ Valores obtenidos de: (Guo, Ng, y otros 2011)

² Valor obtenido de: (Park, y otros 2020)

³ Valores obtenidos de: (Turaeva y Kuljanishvili 2021)

Con base en la tabla 2, se puede construir la Tabla 5, donde se describe el comportamiento, *C* o *L* de cada elemento para cada aleación MPE.

Tabla 5: Comportamiento (C o L) de los elementos en cada una de las aleaciones.

Aleación:	VEC (aleación)	Ti	Nb	Zr	Co	Cr
(CoCr) ₅₂ (TiNbZr) ₄₈	5.98	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>L</i>	<i>L</i>
(CoCr) ₄₀ (TiNbZr) ₆₀	5.60	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>L</i>	<i>L</i>
(CoCr) ₂₂ (TiNbZr) ₇₈	5.03	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>C</i>	<i>L</i>	<i>L</i>

Notamos entonces que en todos los casos, los elementos Ti, Nb y Zr actúan como elementos *C*, favoreciendo estructuras compactas, mientras que el Co y Cr actúan como elemento *L*, favoreciendo las estructuras BCC.

El alto valor de VEC para los elementos Co y Cr está relacionado con un mayor número de electrones itinerantes por átomo que los elementos Ti, Nb y Zr y esto, a su vez, se relaciona con el valor de la energía de Fermi y la esfera de Fermi de cada uno de los elementos. Los elementos con niveles de Fermi bajos, tendrán una esfera de Fermi pequeña, entonces en el espacio real, una red más grande y tendrán una tendencia hacia un comportamiento *L*, mientras que valores mayores de energía de Fermi tenderán a un comportamiento *C*.

Los resultados del cálculo de VEC para las aleaciones de la familia descrita por $(\text{CoCr})_{100-x}(\text{TiNbZr})_x$ predicen que las soluciones sólidas posibles tendrán estructuras tipo BCC. Los elementos Ti, Nb y Zr tendrán comportamiento tipo *C*, lo que podría significar que aumentar sus concentraciones favorecería la formación de una estructura FCC y viceversa para los elementos Co y Cr.

Caracterización microestructural

En la Figura 13 se presentan los resultados de la observación de las aleaciones en SEM. En el panel A se encuentra la aleación CoCr; esta aleación se encuentra compuesta por dos fases, una denominada σ y la segunda, ϵCo . En el panel E, se encuentra la aleación TiNbZr, que se forma de una sola solución sólida. Estos dos resultados son congruentes con los anteriormente reportados (Limmahakhum, y otros 2017) (Kaya, y otros 2019) (He, y otros 2017).

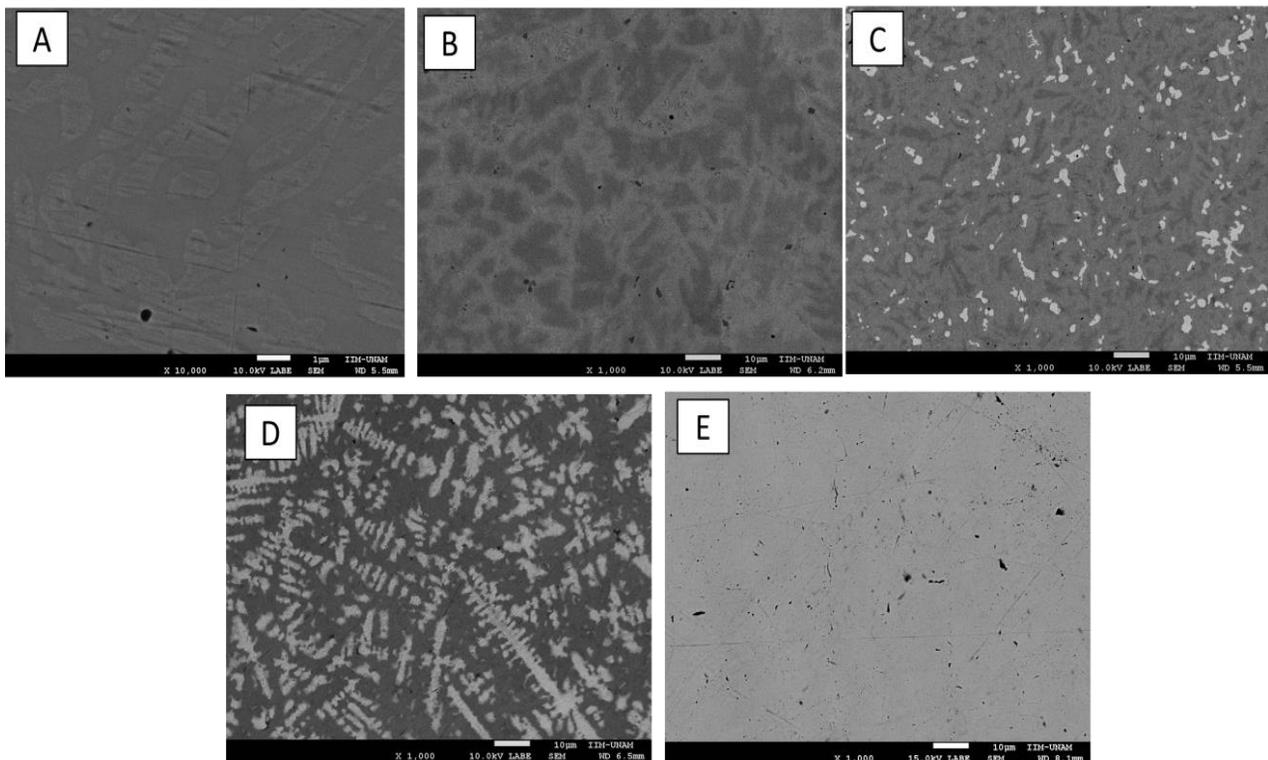


Figura 13: Resultados del análisis de SEM con electrones secundarios para las muestras sintetizadas. A: CoCr, B: $(\text{CoCr})_{52}(\text{TiNbZr})_{48}$, C: $(\text{CoCr})_{40}(\text{TiNbZr})_{60}$, D: $(\text{CoCr})_{22}(\text{TiNbZr})_{78}$ y E: TiNbZr. La imagen A se encuentra a mayor aumento para mostrar detalle de la microestructura.

La primera adición de TiNbZr a la matriz de CoCr ($x=48$) produjo la precipitación de 4 fases, que se distinguen en escala de grises (Figura 13 B). En términos generales, la microestructura muestra una tendencia a formar dendritas (para mayor detalle sobre el crecimiento dendrítico, ver anexo 3: Crecimiento dendrítico), a pesar del hecho de que los cálculos termodinámicos realizados sugerían la formación de una única solución sólida. Este resultado podría estar relacionado con la alta entalpía de mezclado de algunos elementos, particularmente de Co con Cr y con Zr (Tabla 3). El incremento en magnitud de este valor se ha correlacionado con la formación de fases intermetálicas. La precipitación de fases se favorece con tiempos de solidificación lentos, razón por la cual se piensa que para formar una única solución sólida con esta composición, una velocidad de enfriamiento superior podría ser necesaria.

La microestructura de la composición equiatómica presentó una morfología más compleja. Se distinguen 4 fases en escala de grises en la Figura 13. Aparentemente la concentración de CoCr previno la formación de dendritas observadas en la aleación anterior; a pesar de esto, la ausencia de dendritas sugiere una mejor respuesta a la velocidad de enfriamiento. La estructura predicha por los cálculos termodinámicos era la de una única solución sólida; pero al igual que en la aleación anterior, se precipitó una nueva fase por efecto de la alta entalpía de mezclado de los elementos; adicionalmente, la formación de estos precipitados puede estar relacionada con el tiempo de enfriamiento. Si estos son largos, se favorece la precipitación.

Finalmente, para la composición donde $x=78$ %at (Figura 13-D), el análisis de SEM mostró una microestructura completamente dendrítica. Estas fueron las dendritas más grandes de todas las encontradas, se sugiere que este fenómeno podría relacionarse con la estabilidad de las fases ya que se formaron a pesar de una velocidad de solidificación y enfriamiento rápidos (Ver anexo 3:Crecimiento dendrítico).

En la Figura 14 A-C, se presentan los resultados para los análisis por EDS para las composiciones donde $x = 48,60$ y 78% at respectivamente. En esta misma Figura se puede distinguir que la primera adición de CoCr produjo dos zonas claramente distinguibles entre sí; una compuesta principalmente de Zr con Nb y Cr y una segunda compuesta de los demás elementos en alguna proporción. Adicionalmente, es importante mencionar que los demás elementos se encontraban mejor distribuidos en la muestra, lo que indica que esta concentración de Zr se debe a alguna transformación en sólido y no a un error a la hora de fundir los metales durante la colada de los lingotes.

La composición equiatómica produjo regiones ricas en Nb y Cr (Figura 14-B). Esto es interesante porque los valores más altos de entalpía de mezclado de estos elementos son con el Co, lo que podría hacer pensar que estos elementos precipitarían juntos, pero el Co se encontraba mejor distribuido. Lo anterior permite suponer que el proceso de precipitación no solo se encuentra limitado por la entalpía de mezclado, sino que hay más factores en juego, como, por ejemplo, su cinética de precipitación.

Por último, en la figura 14-C se observa que las dendritas observadas anteriormente en SEM (figura 14-D) son zonas ricas en Nb con Zr, Co y Cr. En esta misma muestra, el Ti se encuentra mejor distribuido. El hecho de que solo se pudieran distinguir dos zonas en EDS nos hace suponer que la cantidad de fases podría estar relacionada con la velocidad de solidificación, con lo que una velocidad diferente podría dar lugar a la formación de una única solución sólida.

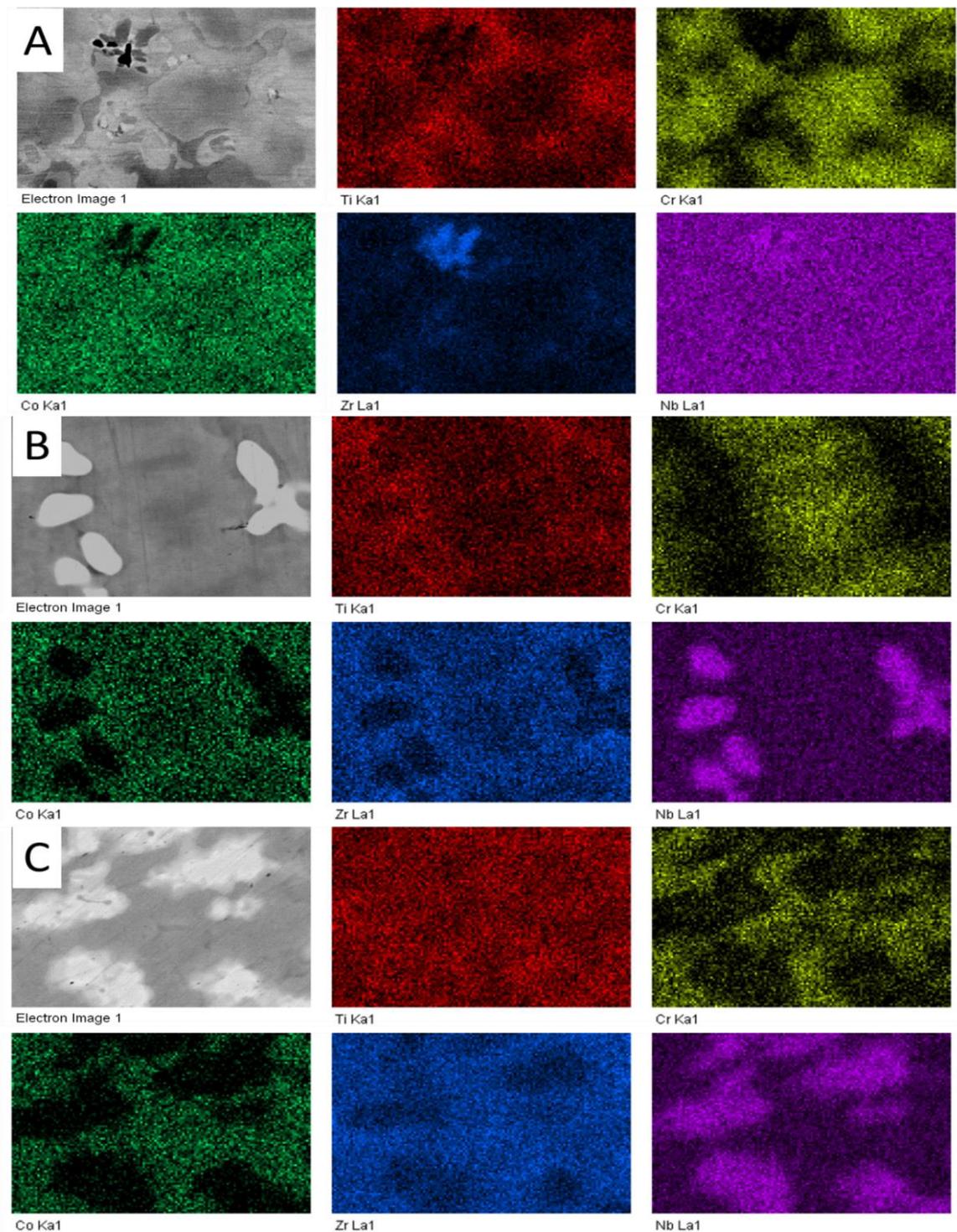


Figura 14 Resultados de EDS para las aleaciones sintetizadas A, $(\text{CoCr})_{52}(\text{TiNbZr})_{48}$, B: $(\text{CoCr})_{40}(\text{TiNbZr})_{60}$ y C: $(\text{CoCr})_{22}(\text{TiNbZr})_{78}$.

A continuación, en la Figura 15 A-C se presentan los patrones de difracción junto con su indexación para las aleaciones con $x=48$, 60 y 78 % at respectivamente. Para la primera aleación, cuando $x= 48\%$ at, se encontraron 4 fases. Dos soluciones sólidas BCC y dos fases intermetálicas. Las fases BCC, denominadas 1 y 2 están compuestas principalmente de Zr, Nb y Co y Nb respectivamente. Las dos fases intermetálicas, denominadas Laves y Mu solo pudieron ser detectadas con esta técnica. Este resultado es prometedor, ya que el hecho de haber hallado dos soluciones sólidas puede ser tomado como indicador de la compatibilidad de los elementos seleccionados.

La composición equiatómica produjo 4 fases: una solución sólida BCC compuesta de Nb, Ti y Zr denominada BCC 1, una segunda solución sólida con estructura BCC compuesta de Ti, Nb, Zr y Co, una fase intermetálica compuesta de Cr y Zr y una fase de Laves. Todas las fases formadas fueron BCC. Este resultado es particularmente interesante, ya que puede ser indicativo de que estos elementos pueden formar una sola solución sólida, ya que un criterio importante para la formación de fases según Hume-Rothery es que las estructuras deben ser similares ((Askeland 1998).

Finalmente, la aleación $(\text{CoCr})_{22}(\text{TiNbZr})_{78}$ presentó 5 fases: una solución sólida BCC compuesta de Nb, Zr, Co y Ti, las fases intermetálicas Ti_2Co , TiZr_2 , CoZr_3 y una fase de Laves.

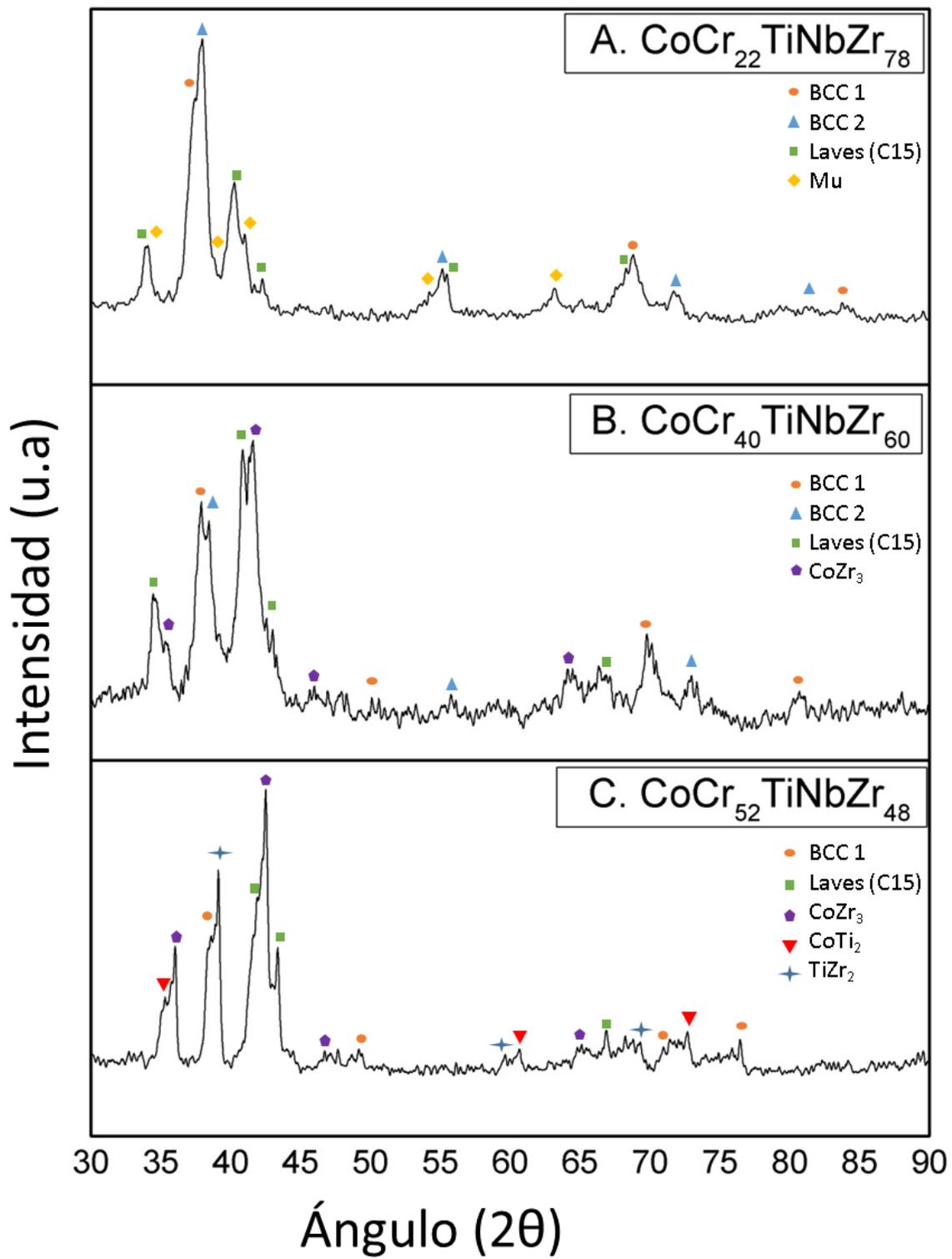


Figura 15 Difractogramas para las aleaciones sintetizadas. A, $(\text{CoCr})_{52}(\text{TiNbZr})_{48}$, B: $(\text{CoCr})_{40}(\text{TiNbZr})_{60}$ y C: $(\text{CoCr})_{22}(\text{TiNbZr})_{78}$

Es importante hacer notar que las aleaciones sintetizadas presentaron un mayor número de fases que las predichas por los cálculos termodinámicos presentados anteriormente. Esta segregación de fases puede estar relacionada con las velocidades de solidificación y enfriamiento empleadas, que, al no ser lo suficientemente rápidas, permite la segregación de fases. Esta hipótesis se basa en que al haber empleado una velocidad de enfriamiento más rápida que la que se presenta en condiciones de equilibrio, se pudo suprimir la formación de algunas fases (ver sección: diagramas de fases), por lo tanto, velocidades de solidificación y enfriamiento más rápidas podrían dar lugar a la formación de una única solución sólida. Adicionalmente, también podría ocurrir que velocidades de solidificación y enfriamiento demasiado rápidas provoquen que el sistema precipite, de manera análoga a lo que ocurre en un acero al templarse; siendo entonces que para que se dé la nucleación y crecimiento de una sola solución sólida se requiera de una velocidad de solidificación y enfriamiento más lenta y controlada.

Al realizar el refinamiento Rietveld de los difractogramas obtenidos, se pudo calcular el parámetro de red de las fases encontradas. Los resultados de estos cálculos se encuentran en la tabla 6. Estos valores fueron de gran utilidad para la indexación de los difractogramas. Se puede notar que los valores refinados concuerdan con los informados para las fases encontradas. Esta coincidencia entre los valores de los parámetros de red sugiere que la microestructura encontrada es similar a la que se observaría a 300°C (ver sección diagramas de fase).

Al analizar los parámetros de red de las fases sintetizadas se encontró con una tendencia interesante.

- El parámetro de red de la fase (C15) Laves tiende a incrementar a medida que se incrementa la cantidad de Co y Cr. En todas las composiciones se encontró la fase (C15) Laves y resulta particularmente interesante esta tendencia ya que los radios metálicos de los átomos de Co y de Cr son menores que los de Ti, Nb y Zr (125, 128, 147, 146 y 160 pm respectivamente (Slater 2004)). Adicionalmente, en la tabla 5 se demostró que los átomos de Co y Cr tienen un comportamiento tipo *L*, con lo que se esperaría que en la fase de Laves tuvieran el efecto contrario.

Rochow y Allred definieron la electronegatividad como la fuerza electroestática que ejerce la carga nuclear efectiva sobre los electrones de valencia (Casabó I. Gispert 2014). Entonces, para explicar la tendencia de disminución en el parámetro de red, se propone la siguiente hipótesis:

- El parámetro de red se reduce por el efecto de la relativamente alta electronegatividad de Allred-Rochow de los átomos de Co y Cr (1.70 y 1.56 respectivamente) con respecto a los de Ti, Nb o Zr (1.32, 1.23, 1.22) (Zhou 1993). Entonces, al ser átomos una electronegatividad de Allred-Rochow mayor, atraen con mayor fuerza los electrones de su capa de valencia y por ende de la nube electrónica del cristal completo, es decir que la nube electrónica se encuentra más fuertemente atraída hacia los núcleos al añadir Co y Cr, lo que a su vez, contrae la red.

Tabla 6. Parámetros de red de las fases encontradas y los reportados en la literatura.

(CoCr)₅₂(TiNbZr)₄₈		(CoCr)₄₀(TiNbZr)₆₀		(CoCr)₂₂(TiNbZr)₇₈		Parámetro de red informado (Å)
Fase	Parámetro de red refinado (Å)	Fase	Parámetro de red refinado (Å)	Fase	Parámetro de red refinado (Å)	
C15 Laves	a 7.2257	C15 Laves	a 7.0618	C 15 Laves	a 7.0619	a 7.0210 (Lieser y Witte 1952)
BCC 1	a 3.3062	BCC 1	a 3.3620	BCC 1	a 3.3698	No encontrado
BCC 2	a 3.2538	BCC 2	a 3.3125			No encontrado
Mu (Co ₄₆ Nb ₅₄)	a 4.9970 c 26.1604					a 4.9040 c 26.1860 (Wagner , Conrad y Harbrecht B. 1995)
		CoZr ₃	a 3.2746 b 10.4466 c 8.9345	CoZr ₃	a 3.2679 b 10.4747 c 8.9461	a 3.277 b 10.904 c 8.99 (Kripyakevich, Burnashova y Markiv 1970)
				Ti ₂ Co (Ti ₁₆₇ Co ₃₃)	a 11.2900	a 11.288 (Cruz-Gandarilla, y otros 2003)
				TiZr ₂ (Ti ₁₃₆ Zr ₆₄)	a 3.1502 b 5.0451	a 3.148 b 5.054 (Farrar y Adler 1966)

Diagramas de fases

Las Figuras 16-18 contienen los resultados de los diagramas de fase calculados. Es importante mencionar que estos cálculos fueron hechos en condiciones de equilibrio; lo que quiere decir que las composiciones de cada fase varían respecto a las obtenidas por colada por succión. Esto se debe a que la colada por succión crea una velocidad de enfriamiento más rápida que la que se requiere para un enfriamiento en condiciones de equilibrio, por lo que las composiciones de las fases en equilibrio varían respecto de aquellas encontradas en la colada por succión.

En el diagrama de la Figura 16 podemos observar que para la aleación $(\text{CoCr})_{52}(\text{TiNbZr})_{48}$ hay 6 fases posibles: BCC 1 y 2, Laves 1 y 2, fase *Mu* y la fase líquida. La aleación $(\text{CoCr})_{52}(\text{TiNbZr})_{48}$ en condiciones de equilibrio y a temperatura ambiente debería estar compuesta de 4 fases: BCC 1 y 2, fase de Laves 2 y *Mu* (figura 5), sin embargo, solo se encontraron las fases BCC y Laves 1 (Figura 15).

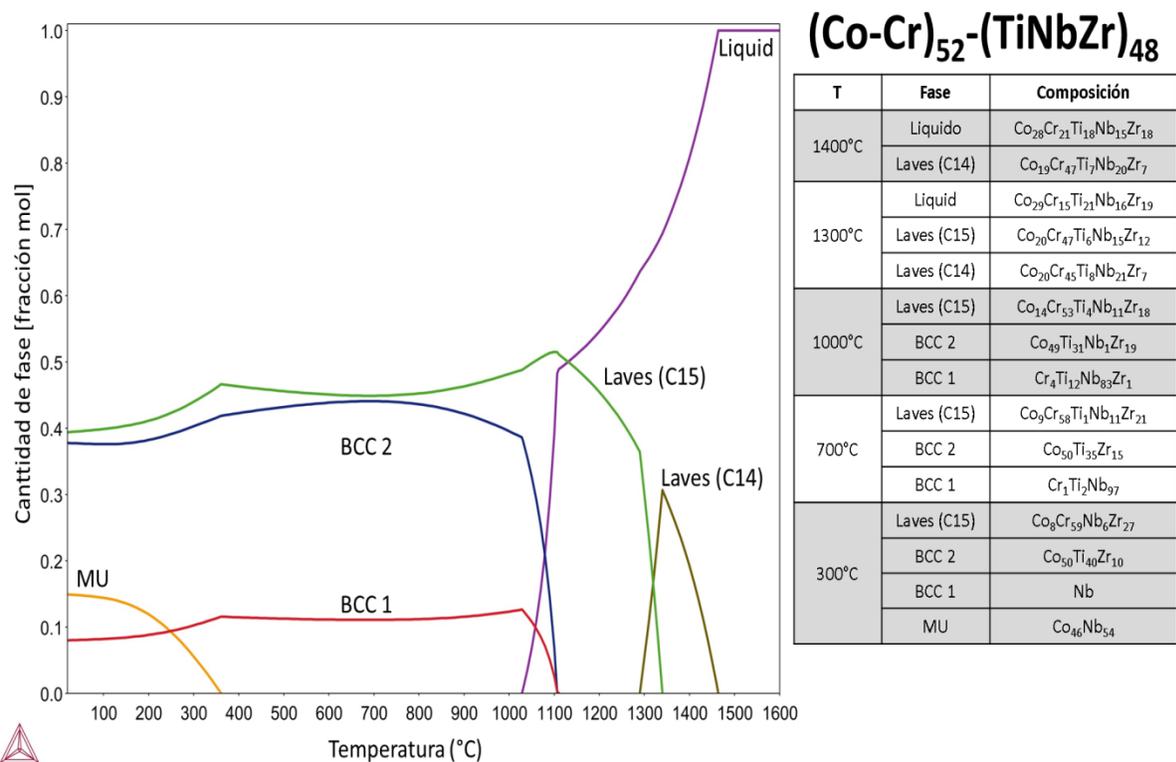


Figura 16: Diagrama de fases calculado para la aleación $(CoCr)_{52}(TiNbZr)_{48}$.

Las fases Laves (C15) y (C14) son fases intermetálicas que tienen estructuras cúbica y hexagonal, respectivamente. La fase detectada con DRx para esta aleación corresponde con la Laves 1 (Figura 15); la formación de Laves (C14) fue suprimida durante el enfriamiento y solidificación de la aleación.

La fase *Mu* es también es una fase intermetálica, pero de tipo Frank-Kasper y está compuesta de Co y Nb en estructura HCP. Este intermetálico particular es interesante debido a que estos elementos tienen una de las ΔH_{mix} más elevadas de las calculadas (Figura 12), lo que quiere decir que el proceso de formar esta fase se encuentra favorecido entálpicamente. Sin embargo, este compuesto no se encontró en las muestras coladas por succión, al igual que Laves (C15), se suprimió por causa de una solidificación rápida.

La Figura 17, contiene el diagrama de fases calculado para la aleación $(\text{CoCr})_{40}(\text{TiNbZr})_{60}$. Se puede notar que el número de fases posibles para esta aleación en condiciones de equilibrio es mayor que para la aleación anterior. Este sistema está compuesto de 7 fases: líquido, BCC 1, 2 y 3, Laves 1, MZR3 y COTI. Estas dos últimas, son dos fases intermetálicas compuestas de Co-Zr y Co-Ti respectivamente. Nuevamente, se observa que estas dos últimas fases intermetálicas se forman a partir de los elementos con mayores ΔH_{mix} (Figura 12).

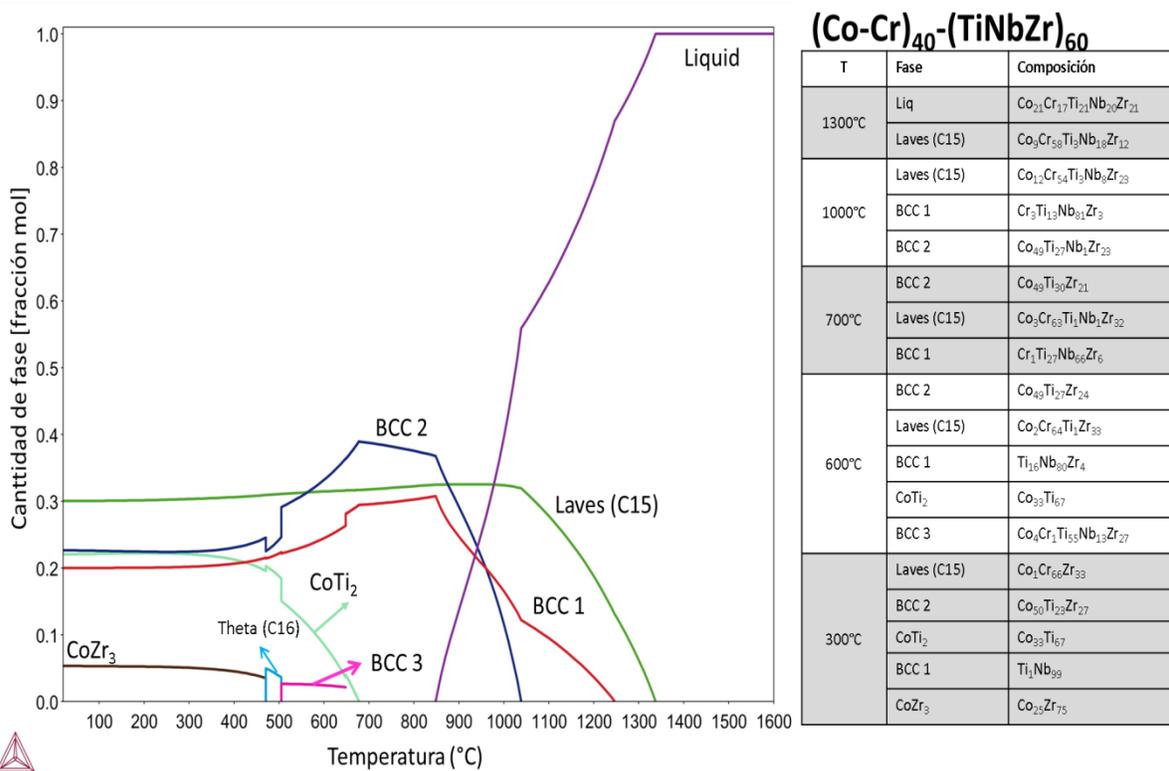


Figura 17: Diagrama de fases calculado para la aleación $(\text{CoCr})_{40}(\text{TiNbZr})_{60}$.

En condiciones de equilibrio y, a temperatura ambiente, se observa que la aleación equiatómica ($x=60$) debería de contener 5 fases: CoZr_3 , BCC 1 y 2, Laves (C15) y CoTi_2 . Sin embargo, se obtuvo una composición formada por BCC 1 y 2, Laves 1 (C15) y CoZr_3 (Figura 15) suprimiendo la fase CoTi_2 . Este proceso resulta

interesante, ya que, la fase CoTi_2 , en condiciones normales, debería de ocupar hasta un 22% de la muestra. A pesar de esto, no se formó por la velocidad de solidificación.

A continuación, se presentan los resultados de los cálculos del diagrama de fase para la aleación cuando $x=78\%$ at. (Figura 7). En ella se puede ver que el sistema está compuesto de 8 fases: Líquido, BCC 1, 2 y 3, Laves, CoZr_3 , CoTi_2 y TiZr_2 . Este último resulta llamativo ya que la ΔH_{mix} calculada entre Ti y Zr no es muy negativa, lo que es indicativo de que este proceso se encuentra favorecido por otros factores y su formación no solo depende de este valor.

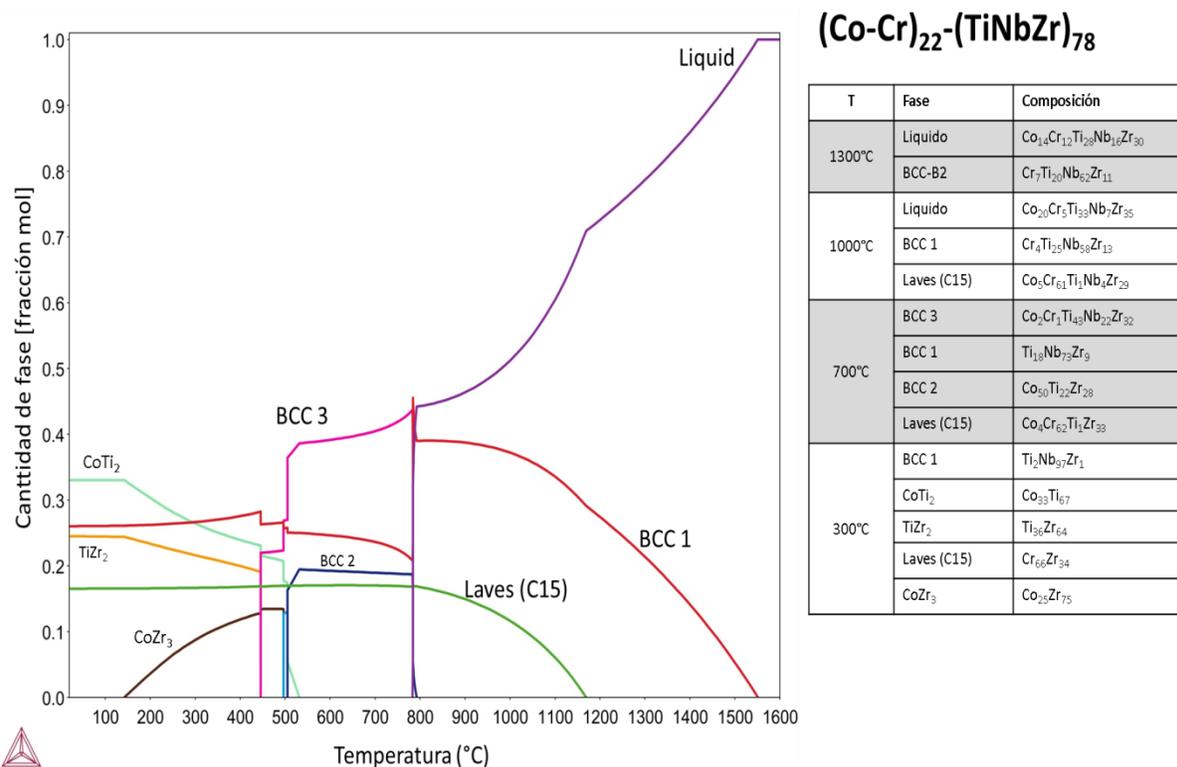


Figura 18: Diagrama de fases calculado para la aleación $(\text{CoCr})_{22}(\text{TiNbZr})_{78}$.

Al equilibrio, la muestra con $x=78$ y a temperatura ambiente, debería estar formada por fase de Laves, BCC 1, CoTi_2 y TiZr_2 . Esto es interesante porque se detectó la fase CoZr_3 , que se transforma alrededor de los 130°C , por lo tanto, se propone que el enfriamiento provocó que el material deje de transformarse en algún momento antes de esta temperatura.

Al observar los diagramas de fases calculados, salta a la vista una disparidad entre los valores determinados para el punto de fusión de cada aleación utilizando una suma ponderada con los valores que arroja el software. Estos cambios pueden tener gran influencia para el cálculo del factor Ω y por lo tanto, de las reglas de predicción de fases. La influencia de este cambio se presenta en la Tabla 7.

Tabla 7: Cambios en los puntos de fusión con los métodos de cálculo empleados.

X (%at)	Composición	Valores calculados con suma ponderada		Valores calculados con software	
		T_m (K)	Ω	T_m (K)	Ω
48	$(\text{CoCr})_{52}(\text{TiNbZr})_{48}$	2059.1	1.35	1484.0	0.97
60	$(\text{CoCr})_{40}(\text{TiNbZr})_{60}$	2086.6	1.49	1345.4	0.96
78	$(\text{CoCr})_{22}(\text{TiNbZr})_{78}$	2127.9	2.12	1553.5	1.55

Con estos nuevos valores de Ω , podemos observar que la única aleación que sería candidata a formar una única solución sólida sería la composición $(\text{CoCr})_{22}(\text{TiNbZr})_{78}$, ya que, presenta un valor de $\Omega > 1.1$. Los demás valores, aunque cercanos a 1.1, no se encuentran dentro del intervalo presentado por Guo *et.al.* (Guo y Liu, Phase stability in high entropy alloys: Formation of 2011). A

pesar de esto, la formación de estructuras BCC en todas las composiciones y la supresión de ciertas fases con la velocidad de solidificación de la colada por succión hacen pensar que la formación de una única solución sólida es posible bajo condiciones de enfriamiento diferentes, que pueden ser o más severas, o más lentas y controladas.

Propiedades mecánicas

Dureza

La Figura 19 contiene los datos obtenidos de dureza para las aleaciones sintetizadas, así como sus respectivas desviaciones estándar. Se puede notar que al aumentar la cantidad de CoCr en la aleación hay un incremento de dureza hasta un máximo que ocurre cuando la concentración de CoCr es igual al 52% a.t. Este valor, llama la atención porque es un valor significativamente mayor que la muestra compuesta únicamente CoCr.

Los datos obtenidos siguen la tendencia de un polinomio de segundo grado. Esto puede ser de gran utilidad para diseñar aleaciones con una dureza particular, ya que se obtuvo un gran intervalo de valores de dureza que van desde 264.8 y hasta 878.7 HV. Esto último representa un incremento de 331%.

El alto valor de dureza obtenido cuando $x=48$ es consecuencia de las interacciones entre las fases BCC producidas (Figura 15) que, a pesar de que el CoCr tiene dos fases HCP (σ y ϵ), produjeron un material más duro. Esto ocurre debido a la morfología de la microestructura. Un mayor número de fases y en

estructura dendrítica incompleta producen más puntos de concentración de esfuerzos y presentan una mayor dificultad para mover dislocaciones.

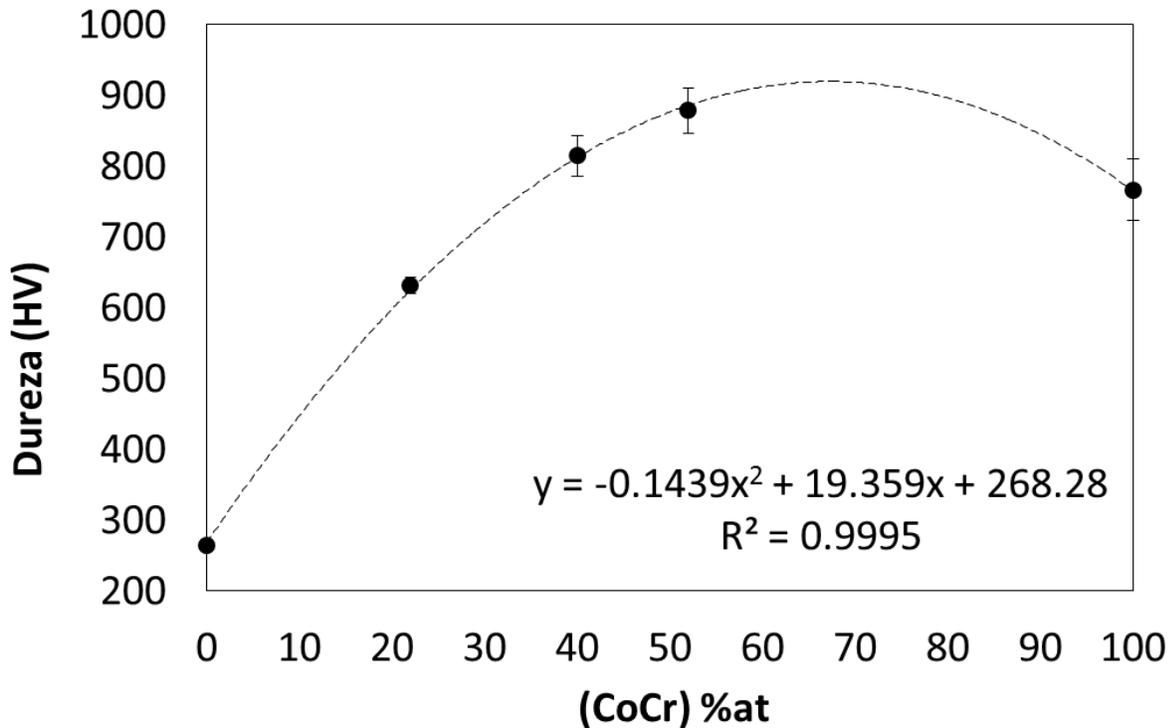


Figura 19: Dureza de las aleaciones sintetizadas en función de la cantidad de CoCr.

Para la muestra con $x=78$, se obtuvo un valor de dureza de 631.57 (HV), que en relación con las demás muestras, es un valor pequeño. Esto puede ser indicativo de que una parte de la plasticidad de la aleación TiNbZr puede encontrarse en la muestra y que al cambiar la morfología de las fases precipitadas se podría disminuir el efecto de fragilización. Se tuvieron dos fases BCC y dos fases intermetálicas en morfología dendrítica. Alterar la morfología y naturaleza de los

precipitados podría ser una estrategia interesante para conservar la plasticidad de la aleación TiNbZr.

Finalmente, es importante notar que los datos tienen una baja dispersión, siendo la aleación TiNbZr con los valores más dispersos, con una desviación estándar de 8.1%, mientras que para las demás composiciones este valor no superó el 5%. Esto es reflejo de la uniformidad de los materiales sintetizados.

Ensayos de compresión:

La Figura 20 contiene los resultados de los ensayos de compresión de las muestras sintetizadas. A primera vista se puede notar el comportamiento frágil de la aleación de Co-Cr. Se observó un comportamiento frágil sin deformación plástica. Se alcanzaron los 1290 MPa con una deformación del 19%. Estos resultados son congruentes con los informados anteriormente (Baron, y otros 2015).

De manera análoga, los resultados para la aleación de TiNbZr coinciden con los previamente informados. Se obtuvo un comportamiento dúctil con una gran capacidad de absorber energía en forma de una gran deformación plástica. Esta muestra tuvo un límite elástico de 784.4 MPa, una máxima resistencia a la compresión de 2.9 GPa y una elongación máxima de 80% (Figura 20).

La aleación $(\text{CoCr})_{22}(\text{TiNbZr})_{78}$ tuvo un comportamiento particular respecto a las demás composiciones. Tuvo un modo de fractura frágil, análogo a la aleación de CoCr. Sin embargo, logró resistir hasta 1420 MPa, una deformación máxima del

14% y un incremento en su módulo de elasticidad. El incremento en su límite elástico fue de 10% con respecto a la aleación de CoCr y 82% respecto a la TiNbZr. Esta muestra presentó una microestructura compuesta de 5 fases, de las cuales, 4 son compuestos intermetálicos, en arreglo dendrítico “aleatorio”. Este arreglo de compuestos intermetálicos pudo haber provocado el incremento de propiedades mecánicas debido a que el pequeño espacio interdendrítico (del orden de décimas de μm) puede representar una mejor distribución de las fases precipitadas y por ende, mayores obstáculos para el movimiento de dislocaciones durante el proceso de compresión. Este resultado es congruente con otros informados anteriormente donde se incrementaron las propiedades mecánicas de las aleaciones a través del control del tamaño de las dendritas precipitadas. Adicionalmente, se observa que las dendritas formadas tienen una distribución aleatoria, esto podría tener un efecto similar al que tienen las láminas de Bainita en los aceros, en donde las agujas formadas impiden el paso de las dislocaciones.

Las demás composiciones, donde $x=60$ y 48% at. tuvieron un comportamiento frágil y poco resistente a la compresión, con puntos de fluencia de 106 y 84 MPa y elongación máxima de 9.8% y 8.5%, respectivamente. A diferencia de la estructura descrita en el párrafo anterior, estas composiciones formaron microestructuras con una mayor tendencia a formar granos de fases intermetálicas.

Para explicar el efecto que la microestructura encontrada en las aleaciones donde $x=60$ y 48% at. tiene sobre las propiedades mecánicas se propone que la gran ΔH_{mix} provoca que los átomos en estas estructuras de granos tengan una gran

cohesión entre ellos, mientras que la interacción con el grano adyacente es más débil. Entonces, al ser sometida a compresión, se supera el límite elástico, se requiere más energía para deformar el grano, para separarlos entre sí, generando un material duro y frágil.

En el análisis por rayos X, se encontró que las dos composiciones descritas en el párrafo anterior produjeron la fase BCC 2(Figura 15), lo que da pie a pensar que esta es la fase responsable por la gran dureza y fragilidad de esta composición. Esta fase está compuesta de Co, Ti y Zr (véase sección diagramas de fases). Estos elementos tienen entre sí una gran ΔH_{mix} (Figura 12). Este hecho, podría reforzar la hipótesis de que las propiedades mecánicas de estas composiciones están relacionadas con las interacciones atómicas que ocurran entre la fase BCC 2 y el resto de los precipitados.

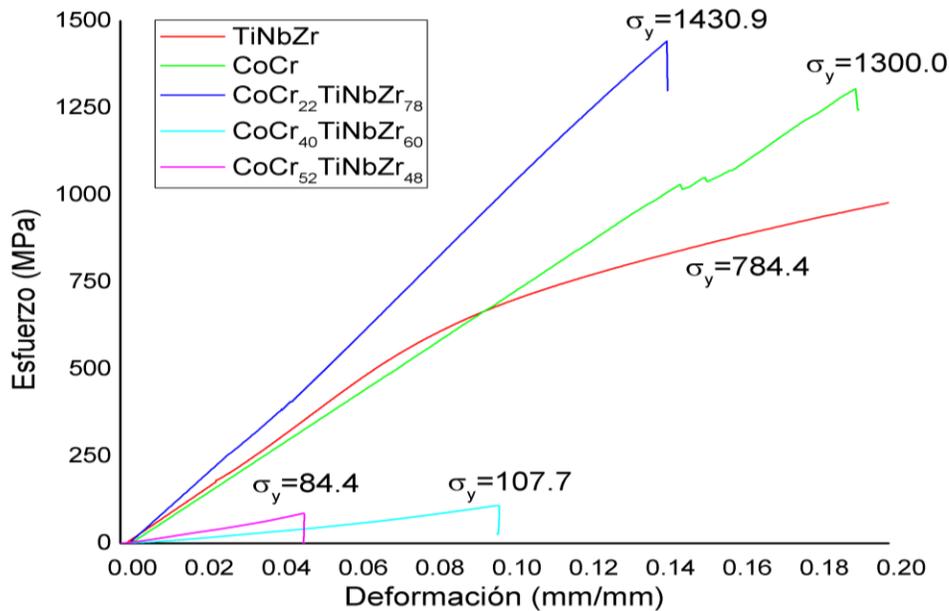


Figura 20: Resultados de los ensayos de compresión.

4. Conclusiones

- Los cálculos termodinámicos predijeron la formación de una solución sólida BCC. La precipitación de fases adicionales se atribuye a factores entálpicos y cinéticos. Lo anterior, supone que para que el modelo sea más exacto deben ser tomados en cuenta.
- Como microestructura se obtuvieron distintos precipitados, particularmente los ricos en Nb y Zr como fases intermetálicas; estas fases tuvieron morfología de dendritas.
- Los diagramas de fases predijeron la formación de múltiples fases intermetálicas; varias de estas fases fueron suprimidas durante el proceso de colada por succión por efecto del enfriamiento súbito.
- La primera adición de TiNbZr a la aleación provocó un incremento de dureza, adiciones sucesivas provocaron una disminución de dureza. Esto puede ser indicativo de un aumento en la ductilidad.
- La adición de TiNbZr a la aleación provocó un gran aumento de resistencia, módulo de elasticidad y una disminución en la máxima deformación del material. Todo lo anterior debido a la precipitación de nuevas fases.

Bibliografía

- Askeland, Donald R. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. México: International Thomson Editores, 1998.
- Baron, Szymon, Eamonn Ahearne, Pat Connolly, Shane Keaveney, y Gerry Byrne. «An Assessment of Medical Grade Cobalt Chromium Alloy ASTM F1537 as a Difficult to Cut Material.» *Proceedings of MTTRF 2015 Annual Meeting*. San Francisco CA, 2015.
- Cain, Tubal. *Endurecimiento, revenido y tratamiento térmico*. España: G. Gili, 1993.
- Cantor, B, I.T.H. Chang, P. Knight, y A.J.B. Vincent. «Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys.» (Materials Science and Engineering A) 375-377, nº 213-218 (2004).
- Cao, Boxuan, Tao Yang, Wei-hong Liu, y C.T. Liu. «Precipitation-hardened high-entropy alloys for high-temperature applications: A critical review.» (MRS Bulletin) 44, nº 11 (2019): 854-859.
- Casabó I. Gispert, Jaume. *Estructura atómica y enlace químico*. Barcelona, España: Reverté S.A., 2014.
- Chambers. *Diccionario científico y tecnológico*. . España: Ediciones Omega S.A., 1979.
- Chen, Jian, y otros. «A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties.» *Journal of Alloys and Compounds*, 2018: 15-30.
- Chen, Ruirun, y otros. «Composition design of high entropy alloys using the valence electron concentration to balance strength and ductility.» *Acta Materialia*, 2018: 129-137.
- Cruz-Gandarilla, F., R. Gayosso-Armenta, M. Hesiquio-Garduno, J. G. Cabanas-Moreno, y R. Martinez-Sanchez. «XRD studies of Co-Fe-Ti nanocrystalline intermetallics.» *Materials Science Forum*, 2003: 442, 109-114.
- Dewey, J. F. «Nature and Origin of kinks.» *Tectonophysics*, 1965: 459-494.
- Farrar, P. A., y S. Adler. «On the system titanium-zirconium.» *Transactions of the metallurgical society*, 1966: 236 1061-1064.

- Gao, Michael C., Jien-Wei Yeh, Peter K. Liaw, y Yong Zhang. *High-Entropy Alloys*. Springer, 2016.
- Garcia, Ma. Luisa Ramón. *Introducción al Método Rietveld*. Desconocido: UNAM, Centro de la Investigación en Energía, 2007.
- Guo, Sheng, Chun Ng, Jian Lu, y C. T. Liu. «Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys.» *American Institute of Physics*, 2011: 109 (103505).
- Guo, Sheng, y C. T. Liu. «Phase stability in high entropy alloys: Formation of.» (Progress in Natural Science) 21 (2011): 433-446.
- Guo, Z.Xiao. *The deformation*. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2000.
- Haftlang, Farahnaz, y Hyoung Seop Kim. «A perspective on precipitation-hardening high-entropy alloys fabricated by additive manufacturing.» (Materials & Design) 211, n° 1 (2021): 110161.
- He, J.Y., y otros. «A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties.» (Acta Materialia) 102, n° 1 (2016): 187-196.
- He, Zheng-yuan, y otros. «Mechanical and corrosion properties of Ti-35Nb-7Zr-xHA composites fabricated by spark plasma sintering.» 27, n° 4 (2017): 848-856.
- Kaya, Mehmet, Fahrettin Yakuphanoglu, Ebru Elibol, y Mustafa Köm. «Microstructure characterization and biocompatibility behaviour of TiNbZr alloy fabricated by powder metallurgy.» (Materials Research Express) 6 (2019): 126560.
- Koizumi, Yuichiro, y otros. «Strain-induced martensitic transformation near twin boundaries in a biomedical Co–Cr–Mo alloy with negative stacking fault energy.» (Acta Materialia) 61, n° 5 (2013): 1648-1661.
- Kripyakevich, P. I., V. v. Burnashova, y V Ya. Markiv. «The crystal structure of the compound Zr₃ Co.» *Dopovidi Akademii Nauk Ukrains'koi RSR, Serya A*, 1970: 551-553.
- Lieser, K. H., y H. Witte. «Untersuchungen in den ternären Systemen Mg-Cu-Zn, Mg-Ni-Zn und Mg-Cu-Ni.» *Seitschrift fuer Metallkunde*, 1952: 43, 394-401.
- Limmahakhum, Sakkadech, Adekunle Oloyede, Kriskrai Sitthiseripratip, Yin Xiao, y Cheng Yan . «Stiffness and strength tailoring of cobalt chromium graded

- cellular structures for stress-shielding reduction.» (Materials & Design) 114 (2017): 633-641.
- Maruyama, Norio, Hironori Kawasaki, Akiko Yamamoto, Sachiko Hiromoto, Hachiro Imai, y Takao Hanawa. «Friction-Wear Properties of Nickel-Free Co–Cr–Mo Alloyin a Simulated Body Fluid.» (Materials Transactions) 46, n° 7 (2005): 1588-1592.
- Meng, Qingkun, Shun Guo, Qing Liu, Liang Hu, y Xinqing Zhao. «A β -type TiNbZr alloy with low modulus and high strength for biomedical applications.» (Progress in Natural Science: Materials International) 24, n° 2 (2014): 157-162.
- Miedema, A. R., F. R. Boer, y R. Boom. «Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys.» (Calphad) 1, n° 4 (1977): 341-359.
- Miedema, A. R., P F. Chatel, y F. R. Boer. «Cohesion in alloys-Fundamentals of a semi-empirical Model.» (Physica) 100B (1980): 1-28.
- Miedema, A.R. «Simple model for alloys.» (Philips Technology Review) 33.6 (1973): 149-160.
- Miracle, D. B., y O. N. Senkov. «A critical Review of high entropy alloys and related concepts.» *Acta Materialia*, 2017: 448-511.
- Miracle, D.B., y O.N. Senkov. «A critical review of high entropy alloys and related concepts.» (Acta Materialia) 122 (2017): 448-511.
- Narushima, Takayuki, Kyosuke Ueda, y Alfirano. «Co-Cr Alloys as Effective Metallic Biomaterials.» En *Advances in Metallic Biomaterials*, de Mitsuo Niimomi, Takayuki Narushima y Masaaki Nakai. Berlin: Springer, 2015.
- Niinomi, Mitsuo. «Metallic Biomaterials.» (Journal of Artificial Organs) 11, n° 3 (2008): 105-110.
- Ozan, Sertan, Jixing Lin, Weijie Weng, Yaowu Zhang, Yuncang Li, y Cuie Wen. «Effect of Thermomechanical treatment on the mechanical and microstructural evolution of a (betha)-type Ti-40.7Zr-24.8Nb alloy.» *Bioactive Materials*, 2019: 303-311.
- Park, Hae Jin, Seok Young Kim, Chul Sang Mun, Sung Hwan Hong, Wei-Min Wang, y Ki Buem Kim. «Designing of Fe-containing (Ti 33 Zr 33 Hf 33)-(Ni 50 Cu 50) high entropy alloys developed by equiatomic substitution: phase

- evolution and mechanical properties.» *Journal Of Materials Research and Technology*, 2020: 7732-7739.
- Prasad, Karthika, y otros. «Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities.» (Materials) 10(8) (2017): 884.
- Ranganathan, S. «Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails.» (Current Science) 85, nº 5 (2003): 1404-1406.
- Roselino Ribeiro, Ana Lucia, Peter Hammer, Luis Geraldo Vaz, y Luis Augusto Rocha. «Are Nes TiNbZr alloys potential substitutes of the Ti6Al4V alloy for dental applications? An electrochemical corrosion study.» *Biomedical Materials*, 2013.
- Shokrani, Alborz, Vimal Dhokia, y Stephen T. Newman. «Cryogenic High Speed Machining of Cobalt Chromium Alloy.» (Procedia CIRP) 46 (2016): 404-407.
- Shulter, PME, y HM Cheah. «Applying Boltzmann's definition of entropy.» *European Journal of Physics*, 1998: 19 (371).
- Slater, J. C. «Atomic Radii in Crystals.» *The Journal of Chemical Physics*, 2004: (41) 3199-3204).
- Turaeva, Nigora, y Irma Kuljanishvili. «Effects of electronic structure of catalytic nanoparticles on carbon nanotube growth.» *Carbon Trends*, 2021: 100092.
- Ul-Hamid, Anwar. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Switzerland: Springer Cham, 2018.
- Vander Voort, George F. *ASM Handbook Volume 9: Metallography and Microstructure*. EEUU: ASM International, 2004.
- Verma, Vivek, Aparna Tripathi, y Kaustubh N. Kulkarni. «On Interdiffusion in FeNiCoCrMn High Entropy Alloy.» *Journal of Phase Equilibria and Difusion*, 2017: 445-456.
- Wagner, V., M. Conrad, y Harbrecht B. «The γ -Phase of Co_{6.3}Nb_{6.7}.» *Acta Crystallographica Section C*, 1995: 51(7) 1241-1243.
- Yang, Songge, Guangchen Liu, y Yu Zhong. «Revisit the VEC criterion in high entropy alloys (HEAs) with high-» (Journal of Alloys and Compounds) 916 (2022): 165477.

- Yang, X., y Y. Zhang. «Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys.» *Materials Chemistry and Physics* 132(2) (2012): 233-238.
- Yeh, J.-W., y otros. «Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes.» (*Advanced Engineering Materials*) 6, nº 3 (2004): 299-303.
- Yeh, Jien-Wei. «Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys.» (*The minerals, Metals & Materials Society*) 67, nº 10 (2015).
- Yu, Xiao-Xiang, y Chong-Yu Wang. «The effect of alloying elements on the dislocation climbing velocity in Ni: A first-principles study.» (*Acta Materialia*) 57 (2009): 5914-5923.
- Zhang, Lai-Chang, y Liang-Yu Chen. «A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect.» (*Advanced Engineering Materials*) 21, nº 4 (2019): 1801215.
- Zhang, Tong, Haiqing Yin, Cong Zhang, y Xuanhui Qu. «Microstructure and mechanical properties of Cr doped WCoB based cermets by spark plasma sintering and first principle calculation.» (*Progress in Natural Science: Materials International*) 30, nº 3 (2020): 417-423.
- Zhang, Y., X. Yang, y P.K. Liaw. «Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys.» (*JOM*) 64 (2012): 830-838.
- Zhang, Y., Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, y P.K. Liaw. «Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys.» (*Advanced Engineering Materials*) 10, nº 6 (2008): 534-538.
- Zhao, K., X. X. Xia, H. Y. Bai, D. Q. Zhao, y W. H. Wang. «Room temperature homogeneous flow in a bulk metallic glass with low glass transition temperature.» (*Applied Physics Letters*) 98, nº 14 (2011): 141313.
- Zhou, Gong-du. *Fundamentals of Structural Chemistry*. Singapore: World Scientific, 1993.

Productos derivados de este trabajo

Presentación de trabajo en congreso de la Sociedad Mexicana de Materiales
IMRC-2023



The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

Alejandro Padilla González

in the

31st International Materials Research Congress
held in Cancun, Mexico
from August 13th to 18th, 2023

Dr. Jesús González Hernández
SMMater President



INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH SOCIETY™



Presentacion oral en la conferencia sobre avances en materiales, mecanica y manufactura (AMMM-2023).



Anexo 1: Resistencia a la penetración

En este anexo se discutirá a mayor detalle la historia y los métodos empleados para determinar la resistencia a la penetración de los materiales.

La resistencia a la penetración o dureza es una de las pruebas para materiales más antiguas que existen. Tiene su origen en la necesidad de determinar el uso de un material y en distinguir un material de otro. El valor de estas determinaciones yace en que la dureza no es una propiedad fundamental de los materiales si no que es consecuencia de una variedad de propiedades, como la ductilidad, la elasticidad o la cohesión entre las fases, por mencionar algunas.

Las pruebas para determinar la dureza tienen su origen en hacer una hendidura o raya en el material. La primera escala estandarizada para el ensayo de rallado se atribuye a René Antoine Ferchault de Réaumur, que en 1722 diseñó un dispositivo rasgaba los materiales con una barra metal. El grado de dureza estaba en función de la longitud que se necesitaba para que barra rasgara el material.

Posteriormente, en 1822, Carl Friedrich Christian Mohs, propuso su propia escala, que, a la fecha, sigue siendo empleada por la amplia variedad de minerales que se analizaron durante esta época. Esto hizo posible la identificación de piedras preciosas sin destruirlas. Esta escala se basaba en que al rallar un material, el material más duro rallara al menos duro. Entonces se diseñó una escala que empleaba 10 materiales “puros” a los que se les asignó un valor arbitrario y funcionarían como referencia (Tabla A1).

Tabla A1. Materiales de referencia empleados por Mohs para generar su escala.

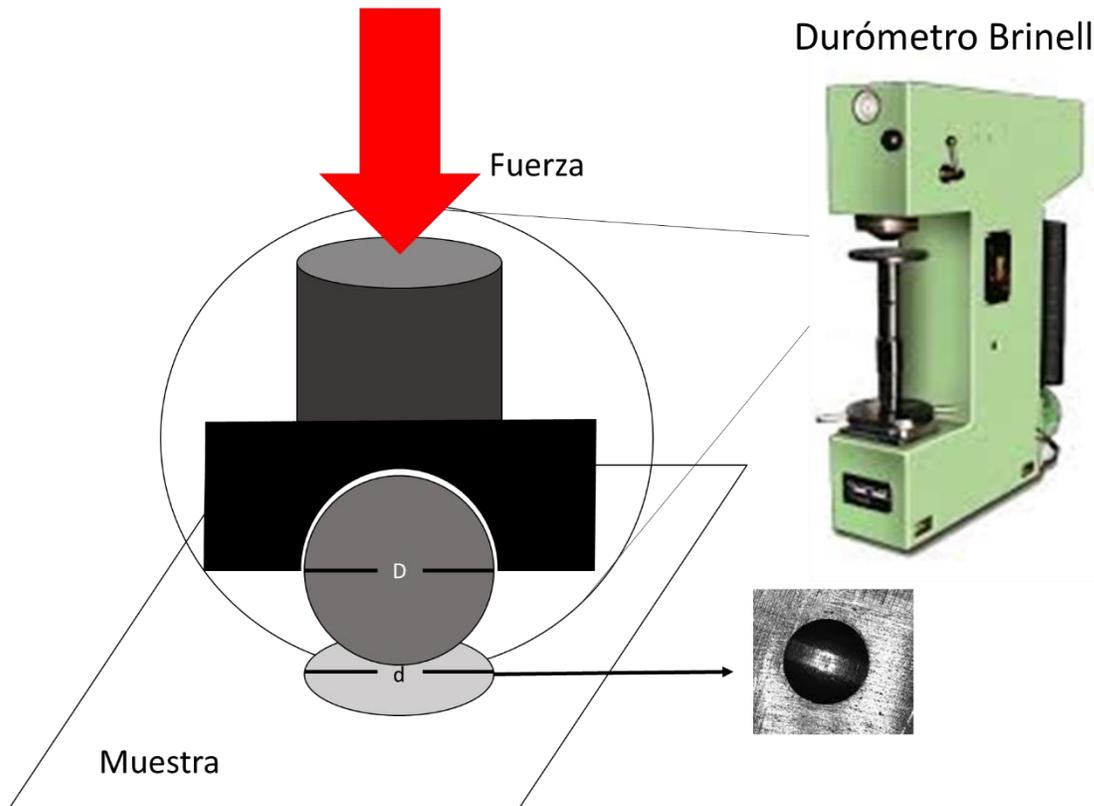
Material	Composición	Valor de dureza Mohs
Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	1
Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2
Calcita	$CaCO_3$	3
Fluorita	CaF_2	4
Apatita	$Ca_5(PO_4)_3(OH^-, Cl^-, F^-)$	5
Ortoclasa Feldespato	$KAlSi_3O_8$	6
Cuarzo	SiO_2	7
Topacio	$Al_2SiO_4(OH^-, F^-)_2$	8
Corindón	Al_2O_3	9
Diamante	C	10

De manera moderna, los valores de las distintas escalas se obtienen a través de la indentación estática de una muestra y la variedad de escalas dependen de dos factores principales: la fuerza ejercida sobre el material, denominada comúnmente carga y la geometría del indentador. La combinación de ambos dará una idea de la presión necesaria para deformar el material y puede ser indicativa de la plasticidad y ductilidad de los materiales. A continuación se presentan detalles del proceso de indentación para los métodos mencionados en la sección: Marco teórico.

Fuente:

Boyer, Howard E. Hardness Testing. Estados Unidos de Norteamérica: ASM Internacional, 1987.

Dureza Brinell:



$$HB = \frac{L}{\frac{\pi D}{2} * (D * \sqrt{D^2 - d})}$$

Donde:

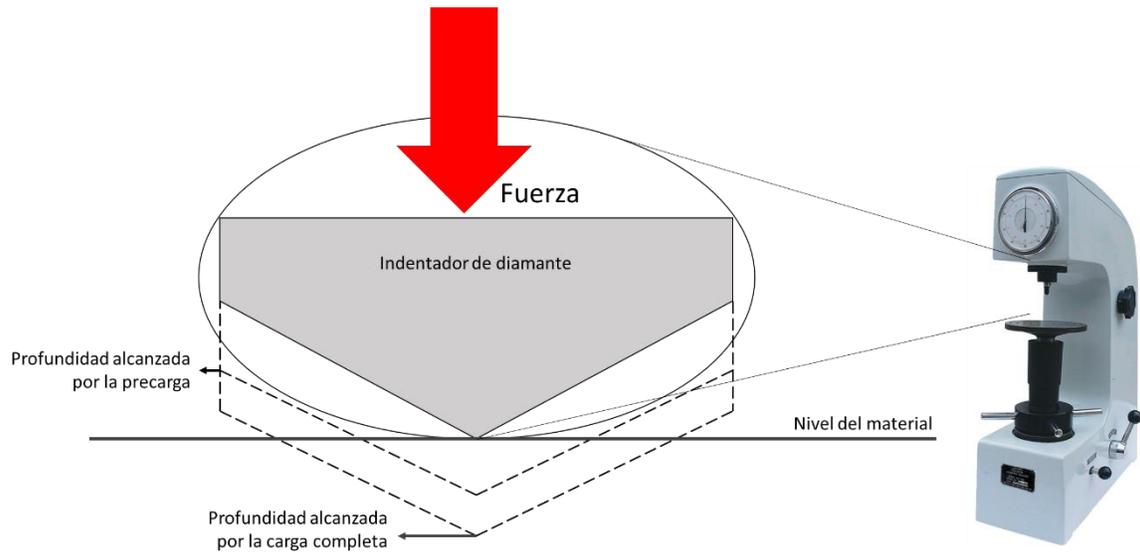
L : Carga (kg)

D: Diámetro de la esfera (mm)

D: diámetro de la indentación (mm)

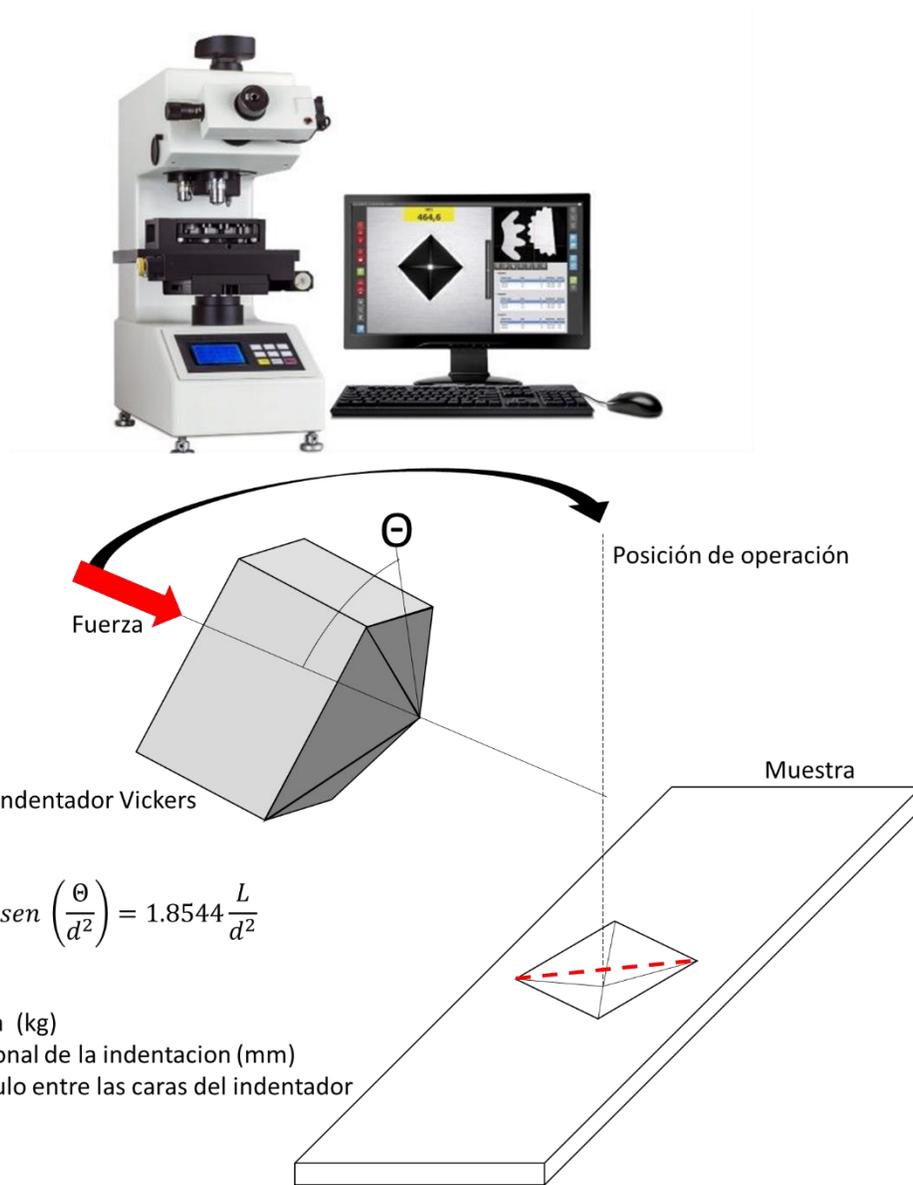
En esta imagen se esquematiza la aplicación de la fuerza sobre la esfera y como esta indenta el material. También se incluye la ecuación empleada para obtener los valores de dureza Brinell. Imágenes tomadas de: <https://www.struers.com/en/Knowledge/Hardness-testing/Brinell> Consultada el día 31/01/2024 y <https://www.bluestar-ee.com/brinell-hardness-tester/> consultada el día 31/02/2024

Dureza Rockwell.



Se presenta un esquema de como el indentador de diamante deforma la superficie del material en el proceso de pre-cargado y cargado. A la derecha, se muestra un durómetro Rockwell. Imagen tomada de: <https://www.cromwell.co.uk/shop/measuring-and-test-equipment/hardness-testers/150a-rockwell-hardness-tester/p/OXD3031000K> consultada el día 31/01/2024

Dureza Vickers:



$$HV = 2L \operatorname{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) = 1.8544 \frac{L}{d^2}$$

Dónde:

L : Carga (kg)

d : diagonal de la indentación (mm)

θ : Angulo entre las caras del indentador

Se muestran un durómetro Vickers con microscopio acoplado para hacer la medición de la diagonal de indentación. También se muestra un esquema con la geometría de operación y la ecuación empleada para obtener los valores de dureza. Imagen tomada de: <https://www.bluestar-ee.com/micro-vickers-hardness-tester/> consultada el día 31/01/2024

Anexo 2: Diagrama Ti-O

A continuación se presenta el diagrama Ti-O. Es importante notar que la solubilidad de oxígeno sobre los 600°C alcanza por lo menos el 30% at.

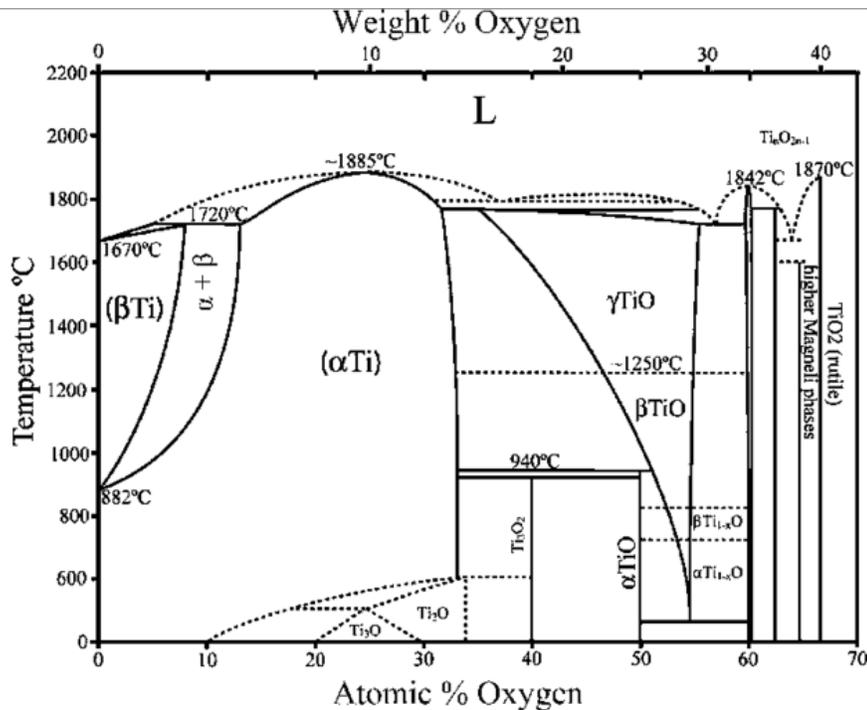


Diagrama tomado de: Benson, Lyndsey & Mellor, Ian & Jackson, Martin. (2016). Direct reduction of synthetic rutile using the FFC process to produce low-cost novel titanium alloys. *Journal of Materials Science*. 51. 4250-4261. 10.1007/s10853-015-9718-1.

Para contrastar, se presenta adicionalmente una sección del diagrama Fe-O. Es importante notar como el hierro no logra disolver oxígeno; alcanzando una solubilidad máxima a aproximadamente 900°C y de 0.002% at.

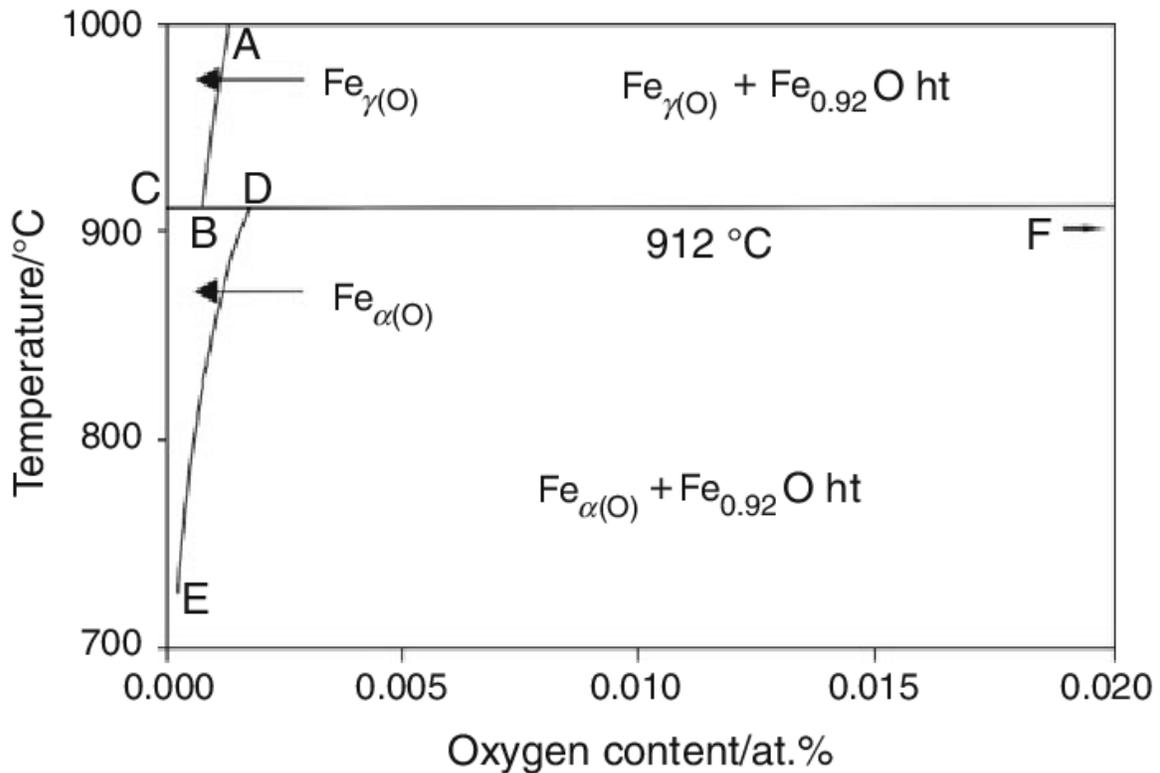


Imagen tomada de: Žaludová, Monika & Smetana, Bedřich & Zlá, Simona & Dobrovská, Jana & Vodárek, Vlastimil & Konečná, Kateřina & Matejka, Vlastimil & Matějková, Petra. (2012). Experimental study of Fe–C–O based system below 1000 °C. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 111. 10.1007/s10973-012-2346-y.

Como complemento, se presentan los diagramas V-O, Zr-O y Hf-O, que también son metales con alta afinidad por el oxígeno que pudieran ser empleados como última medida para evitar que quede oxígeno en la cámara del horno.

Vanadio - Oxígeno:

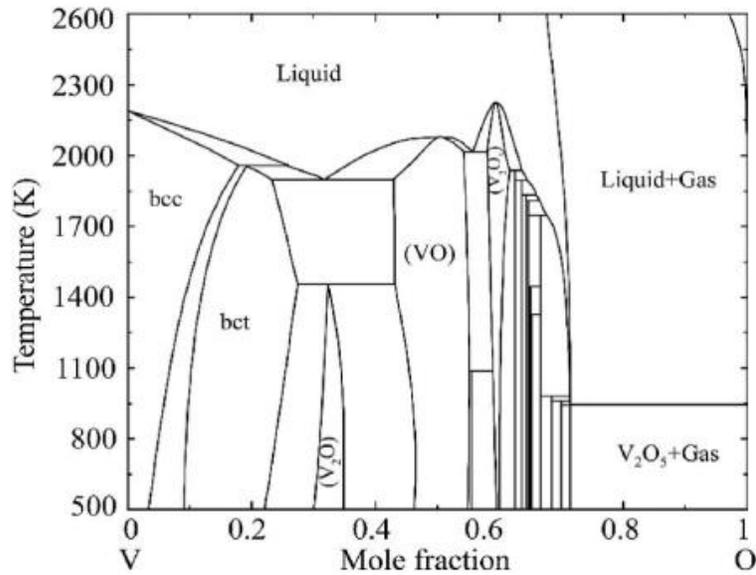


Imagen tomada de: Wei Xie, Xianran Xing, Zhanmin Cao, Thermodynamic assessment of the Fe–V–O system, *Calphad*, Volume 71, 2020,102213, ISSN 0364-5916, <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102213>.

Zirconio - Oxígeno:

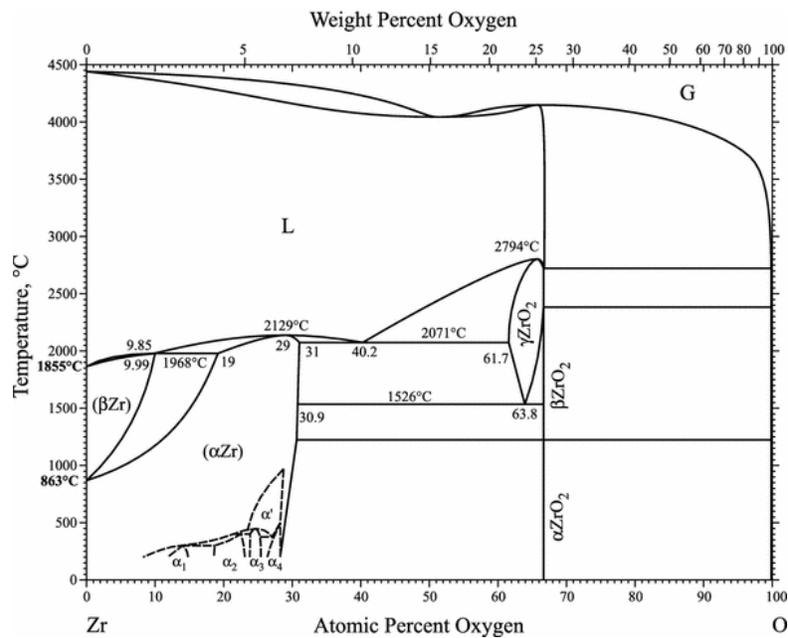


Imagen tomada de: Okamoto, H. O-Zr (Oxygen-Zirconium). *J Phys Equil and Diff* **28**, 498 (2007). <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9154-2>

Hafnio - Oxígeno

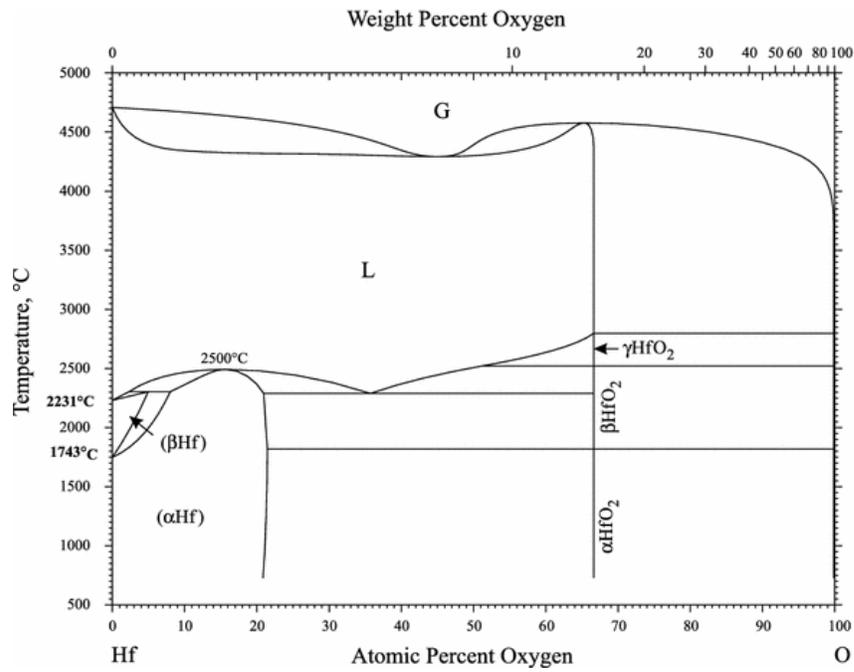


Imagen tomada de: Okamoto, H. Hf-O (Hafnium-Oxygen). *J Phys Equil and Diff* **29**, 124 (2008). <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9189-4>

Anexo 3: Crecimiento dendrítico

Este anexo tiene como propósito servir como introducción al tema del crecimiento dendrítico.

En ciencia de materiales, se denomina dendrita (del lat. δένδρον “*dendron*”, *árbol*) a una estructura ramificada que se asemeja a un árbol. Este tipo de estructuras puede tener morfologías distintas, pero en general conservan la forma de árbol o “copo de nieve” cuando ocurre en distintas direcciones concéntricas.

Se piensa que estas estructuras tienen su origen en el proceso a través del cual solidifica el material y como consecuencia de la interfaz de un primer sólido inestable con el material líquido. Se observan comúnmente en materiales que solidifican lentamente.

En metales, la aparición de dendritas podrá observarse cuando se cumpla que:

- 1) Se propague la punta en un “estado estacionario”. Este proceso producirá la dendrita primaria o tallo.
- 2) La cristalización de ramas secundarias o terciarias. Este proceso determinará el tamaño de la dendrita.

Una dendrita completamente formada estará conformada por un tallo paraboloidal con ramificaciones en un ángulo de 30° o 60° dependiendo de su estructura cristalina. Es importante notar que a medida que la dendrita crece, este ángulo tenderá a 90° en las geometrías cúbicas.

El proceso por el cual se limita el crecimiento de una dendrita se modela como un proceso limitado por la difusión. Por ejemplo, en materiales puros, el crecimiento de la dendrita estará limitado por la difusión de calor latente desde la interfaz cristal-líquido y el resto del material.

En aleaciones y materiales compuestos por más de una fase, las dendritas se propagan a medida que la estructura cristalina crece y precipita alguna fase o soluto. Este precipitado fluye desde el cristal hacia la interfaz por efecto de la difusión. De manera análoga fluye el calor latente; este debe fluir desde la dendrita y hacia el líquido, la manera en la que fluye el calor puede ser por conducción, convección o radiación. La difusión química es generalmente más lenta que la difusión del calor, por lo que la principal limitante al crecimiento de una dendrita va a ser la difusión del calor.

Ha habido distintos esfuerzos para modelar el proceso de crecimiento de una dendrita con matemáticas. Uno de los primeros esfuerzos de este tipo es el de Temkin y el de Bolling y Tiller en la década de los 70's.

Estos investigadores distinguieron que el crecimiento cristalino depende de 3 efectos cinéticos: 1. Transporte de calor latente. 2. Afinidad molecular en la interfaz líquido-cristal y 3. Creación de nuevas interfases cristal líquido.

Este modelo contempla que hay una cantidad máxima de energía que puede ser empleada para el crecimiento del cristal. Esta cantidad se expresa como un "sobreenfriamiento" (ΔT) y se define como:

$$\Delta T = T_m - T_\infty$$

Donde T_m representa la temperatura de fusión del material y T_∞ representa la temperatura de la fundición lejos de la interfaz.

Entonces, la energía libre total estará dividida en los procesos descritos anteriormente y matemáticamente se representan como:

1. ΔT_{trans} que representa la pérdida de temperatura asociada al flujo de calor latente.
2. δT que representa el “sub-enfriamiento” necesario para que ocurra la transferencia atómica o molecular en el cristal y hasta la interfaz. Este factor depende de la velocidad de enfriamiento (V), la orientación del cristal (θ) y la movilidad de las especies dentro del líquido (M). Esto se puede expresar de la siguiente forma: $\delta T = K(V, \theta, M)$
3. δT_R es la pérdida de calor asociada con la geometría, denominado cambio de temperatura de Gibbs-Thomson, que se convierte en la temperatura de equilibrio de la interfaz, $T_e(R)$. Este último factor se relaciona estrechamente con la curvatura con la que va a crecer la interfaz cristal-líquido en la dendrita y depende del cambio de entropía del proceso de fundición.

De esta forma, podemos notar que el crecimiento de una dendrita es un proceso con distintas variables y la predicción de su formación es compleja y depende de más factores que la composición del sólido y del líquido. A manera de conclusión, podemos decir que de acuerdo con el modelo de Temkin y de Bolling y Tiller, para

que una dendrita crezca, tiene que haber un estado estacionario en el cual exista un flujo de calor de la interfaz cristal-líquido al líquido, tiene que haber un sobre-enfriamiento que permita la cristalización lenta, ordenada y selectiva de un componente de la fundición y este estado estacionario debe mantenerse un tiempo suficiente tal que se de la difusión y precipitación de fases.

Fuente:

M.E. Glicksman, A.O. Lupulescu, Dendritic crystal growth in pure materials, Journal of Crystal Growth, Volume 264, Issue 4, 2004, Pages 541-549, ISSN 0022-0248, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.12.034>.