

ESTUDIO DEL EFECTO DEL CONTENIDO DE ALUMINIO EN ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA (HIGH-ENTROPY ALLOYS O HEA) PARA USO EN DISPOSITIVOS BIOMÉDICOS

Sara Gutiérrez¹

¹Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, sargg98@gmail.com

Resumen: Este estudio consta de un estudio metalográfico y varios ensayos de corrosión que se llevaron a cabo en el Laboratorio de Nanociencia y Nanomateriales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria y concretamente fueron: ataque electroquímico, estudio metalográfico, determinación potencial de corrosión, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), cálculo de la velocidad de corrosión y medida del potencial de pitting y repasivación. Las muestras que fueron objeto de estudio son tres aleaciones de alta entropía con diferente cantidad de aluminio en su composición.

Palabras clave: aleación, aluminio, corrosión, EIS, entropía, HEA, metalografía, pitting, ULPGC.

1.- INTRODUCCIÓN.

Este trabajo de investigación es un trabajo de fin de grado y tuvo como objetivo el estudio del efecto del contenido de aluminio sobre el comportamiento de las aleaciones de alta entropía (High-Entropy Alloys o HEA) con vistas a su utilización como material para dispositivos médicos.

El Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (ULPGC), concretamente el Laboratorio de Nanociencia y Nanomateriales junto con el Departamento de Biomecánica, habían realizado anteriormente diferentes investigaciones y estudios para mejorar la aceptación del organismo humano de prótesis, así como mejorar o facilitar la colocación de las mismas, mediante el uso de utensilios. Es por ello que, siguiendo la línea de investigación del departamento, decidiese realizar este estudio sobre las aleaciones de alta entropía.

2.- DEFINICIONES.

A. Aleación. Una aleación es un producto homogéneo compuesto de dos o más elementos químicos, al menos uno de ellos un metal, obtenido por fusión que, además, presenta propiedades diferentes a las de sus componentes por separado.

B. Entropía. La entropía (S) es una medida del desorden de un sistema y dicho desorden se refiere al número de configuraciones microscópicas posibles (W) que pueden haber en un sistema con unas determinadas variables macroscópicas (masa, volumen y temperatura)[1]. Fórmula para calcular la entropía (1).

$$S = k_B \times \log(W) \quad (1)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann y tiene el valor 1.38065×10^{-23} J/K. Las hipótesis de Boltzmann establecen que para un sistema equimolar con n elementos la entropía configuracional por mol queda definida como (2):

$$\Delta S_{conf} = -k_B \times \ln(W) = R \times \ln(n) \quad (2)$$

3.- ANTECEDENTES.

La mayoría de aleaciones convencionales, basadas en Fe, Al, Cu, Ti, Mg y Ni, fueron desarrolladas a partir de los años 70 y algunos de los objetivos que se perseguía alcanzar con estos nuevos materiales eran: alta dureza y rigidez, resistencia al desgaste a altas temperaturas y a la corrosión y baja densidad. Dichos objetivos fueron alcanzados y nuevos objetivos fueron propuestos, como mayor resistencia del material y a la corrosión a altas temperaturas.

Karl Franz Achard, Jien-Wei Yeh y Brian Cantor son los personajes a los que se les atribuye el descubrimiento de las aleaciones de alta entropía y fueron ellos los que establecieron los criterios para identificar una aleación como una HEA.

En la práctica se ha comprobado que en aleaciones de cinco elementos (A, B, C, D y E) cuya concentración (X) no es equimolar, por ejemplo: $X_A = X_B = 0,35$; $X_C = 0,20$; $X_D = X_E = 0,05$; el valor de la entropía es $1.36R$, menor que si se tratara de una aleación con composición equimolar.

$$n = 5 \rightarrow \Delta S_{equimolar} = 1,61R > \Delta S = 1,36R \quad (3)$$

Las aleaciones convencionales tienen valores de entropía que varían entre $0.22R$ y $1.15R$ y las superaleaciones pueden llegar a alcanzar una entropía configuracional de $1.37R$.

Una aleación equimolar de cuatro elementos no se considera una aleación de alta entropía, pero, sin embargo, tiene una entropía configuracional de $1.39R$, la cual es mayor que la entropía de una aleación de cinco elementos con concentraciones no equimolares. El hecho de que el valor de entropía ($1,36R$) para una aleación de cinco elementos sea menor que el de una aleación equimolar de cuatro elementos ($1,39R$), y que el de una superaleación ($1,37R$), muestra la necesidad

de establecer un requisito para identificar una aleación de entropía alta adicional al de número de elementos. Dicho requisito puede ser que la entropía configuracional de la aleación deba ser igual o mayor a 1,5R. Tomando esto en consideración, para que una aleación pueda ser considerada de alta entropía debe cumplir los dos requisitos: que esté compuesta de al menos cinco elementos ($n = 5$) y que la entropía configuracional sea igual o mayor a 1,5R ($\Delta S_{conf} \geq 1,5R$) [2].

4.- MUESTRAS.

Las aleaciones de alta entropía (HEA) que en este caso se ensayaron fueron tres muestras, siendo la muestra 1 (HEA 1) con mayor cantidad de aluminio, seguida de la muestra 2 (HEA 5) y la muestra 3 (HEA 6) con la menor cantidad de aluminio.

En cuanto al método de fabricación mencionar que las tres muestras se fabricaron mediante sinterización con chispa de plasma, en inglés spark plasma sintering (SPS).

	Datos		
	HEA 1	HEA 5	HEA 6
	AlCrFeCoNi	Al0.8CrFeCoNi	Al0.6CrFeCoNi
A (mm ²)	222,866	146,560	138,422
Al %	10,670	8,720	6,680
Cr %	20,550	21,000	21,470
Fe %	22,130	22,610	23,120
Co %	23,320	23,820	24,360
Ni %	23,330	23,850	24,360
P eq (g/eq)	52,680	53,270	53,870
d (g/cm ³)	7,659	7,767	7,879

Tabla 1. Composición de las muestras

5.- ENSAYOS.

A. Metalografía

Se realizó un análisis metalográfico de las tres muestras de este estudio, HEA1, HEA5 y HEA6, para identificar la microestructura del material de cada muestra y así poder hacer una mejor evaluación e interpretación de los resultados de los diferentes ensayos de corrosión.

Es bien sabido que la microestructura de compuestos metálicos se compone de granos y en función del tamaño, forma y posición relativa de dichos granos resulta en diferentes propiedades del material.

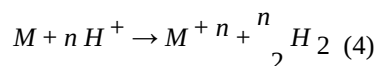
B. Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica es un fenómeno natural, una reacción química entre un material metálico con el medio húmedo en el que se encuentra. Como consecuencia de la corrosión dicho metal se deteriora, quedando alteradas sus propiedades, pudiendo así causar el fallo catastrófico de componentes. Concretamente en este estudio el medio en el que se encontrarían las muestras ensayadas sería el cuerpo humano, en el que se encuentran presentes ácidos corrosivos como el ácido láctico.

Potencial de corrosión

El potencial de corrosión (E_{corr}) es la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia cuando no circula corriente eléctrica a través de él.

Tradicionalmente se había mantenido que en el proceso de corrosión podían tener lugar dos reacciones, anódicas y catódicas. En la actualidad, debido a la Teoría del Potencial Mixto desarrollada por Wagner y Traud, se considera que dichas reacciones tienen lugar en la superficie del metal simultáneamente y en constante cambio [3], por lo que la reacción química neta que tiene lugar es la siguiente (4) :



Se entiende entonces que el potencial medido (E_{corr}) será un potencial mixto.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) es un método para medir la impedancia en una celda electroquímica como función de la frecuencia, aplicada por medio de una fuente de corriente alterna.

Al excitar el electrodo de trabajo con una señal de corriente alterna de baja amplitud la perturbación inducida es suficientemente pequeña como para que el sistema apenas se aleje de su situación inicial de equilibrio. La respuesta del sistema a este estímulo se registra, ya que contiene información sobre el tipo de proceso inducido por dicha perturbación [4].

Para medir dicha impedancia se realiza el ensayo para diferentes potenciales, en circuito abierto (OCP) y en el rango de -1 a +1 voltios, para así documentar los cambios en el valor de la impedancia para los diferentes valores de potencial [4].

Potencial de Pitting

La corrosión por picadura o pitting es un tipo de corrosión que se caracteriza por producir en el metal unas perforaciones con una profundidad mucho mayor que su diámetro. La pérdida de material es mínima y la abertura queda tapada por un depósito blanco poroso, lo que hace que sea complicado detectar este tipo de corrosión.

El potencial de pitting (E_{pit}), o potencial crítico de pitting (E_{cri}), es el potencial a partir del cual el fenómeno del pitting se propaga, pues puede aparecer con potenciales menores al potencial de pitting. Con la técnica de polarización cíclica se estima, además del potencial de pitting, el potencial crítico de protección (E_{pro}), que es el potencial antes del cual no aparece el fenómeno de pitting.

También se obtiene información sobre cómo son los agujeros, “pits” en inglés, a partir de la gráfica obtenida en el ensayo. Cuanto mayor es el área que queda encerrada en la curva entre E_{pro} y E_{cri} más profundos y de mayor diámetro son los agujeros.

Velocidad de corrosión

El método utilizado para la medición de la velocidad de corrosión (V_{corr}) fue la extrapolación de Tafel, el

cual consiste en polarizar un electrodo para que se encuentre en comportamiento tafeliano, haciendo uso de un potencioestado/galvanoestado, con el que se recopilan mediciones de intensidad de corriente y potencial.

Tafel descubrió en 1905 una relación empírica entre la diferencia de potencial ($\Delta\phi$), del potencial medido (ϕ) en un electrodo y el potencial de corrosión (ϕ_{corr}) de dicho electrodo, y la intensidad de corriente (i) que circula por el electrodo. Dicha expresión es la siguiente:

$$\Delta\phi = a + b \log i \quad (5)$$

Tomando la ecuación fundamental de cinética electroquímica Butler-Volmer (6) y realizando una serie de modificaciones se llega a la ecuación (7), que comparándola a la relación empírica propuesta por Tafel se comprueba que son equivalentes.

$$I_T = I_{01} \times \left[e^{\left(\frac{\phi - \phi_{01}}{b_{1a}} \right)} - e^{\left(\frac{-\phi - \phi_{01}}{b_{1c}} \right)} \right] + I_{02} \times \left[e^{\left(\frac{\phi - \phi_{02}}{b_{2a}} \right)} - e^{\left(\frac{-\phi - \phi_{02}}{b_{2c}} \right)} \right] \quad (6)$$

$$\Delta\phi = -b_{1a} \log I_{corr} + b_{1a} \log I_T \quad (7)$$

6.- RESULTADOS.

Metalografía

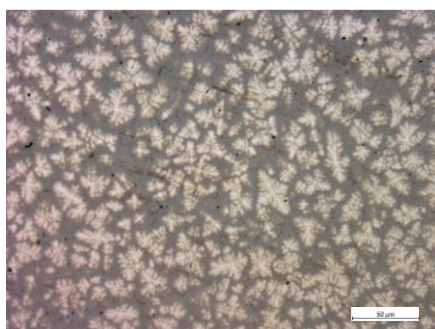


Figura 1. Microestructura HEA1

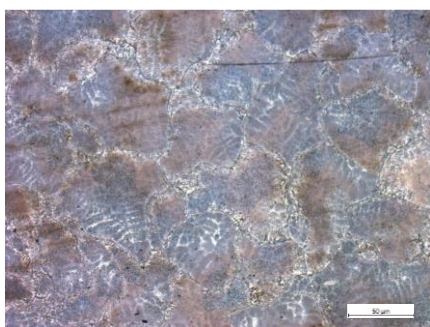


Figura 2. Microestructura HEA5

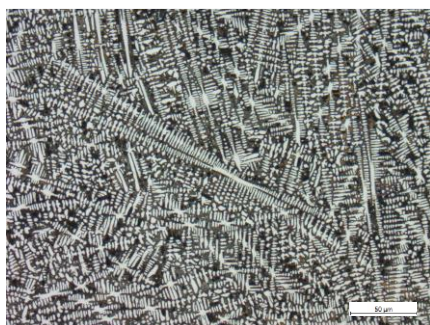


Figura 3. Microestructura HEA6

Velocidad de corrosión

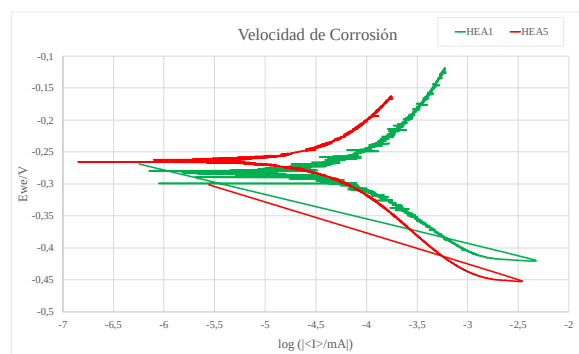


Figura 4. Gráfica comparativa Vcorr.

Tabla 2. Parámetros Vcorr

Parámetros	Ecorr (mV)	Icorr (μA)	βa (mV)	βc (mV)	χ2	χ/vN	P eq (g/eq)	d (g/cm3)	A (cm2)	CR (mmpy)
HEA1	-281,92	0,079	174,1	117,8	2973	1,904	52,680	7,659	2,2287	7,98E-04
HEA5	-265,24	0,032	136,5	114,7	430,21	0,664	53,270	7,767	1,466	4,90E-04

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

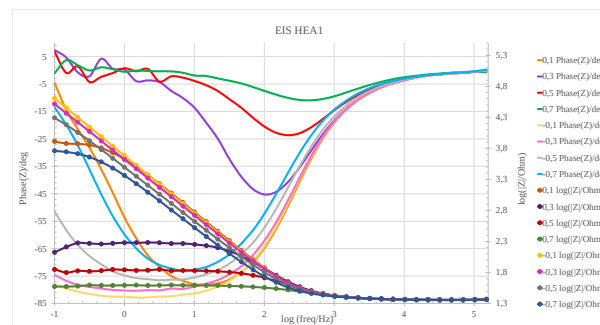


Figura 5. Gráfica EIS de HEA1

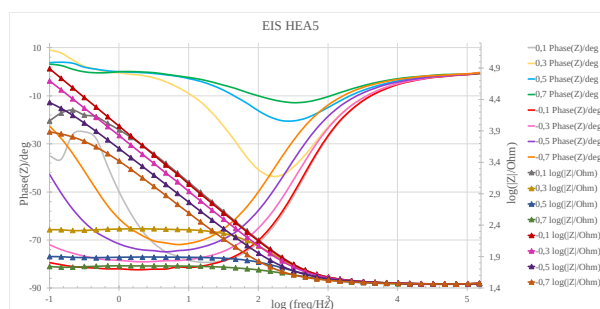


Figura 6. Gráfica EIS de HEA5

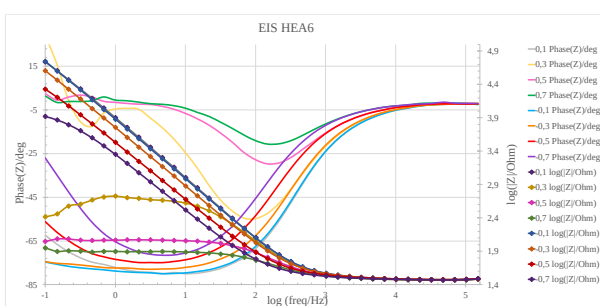


Figura 7. Gráfica EIS de HEA6

Potencial de Pitting

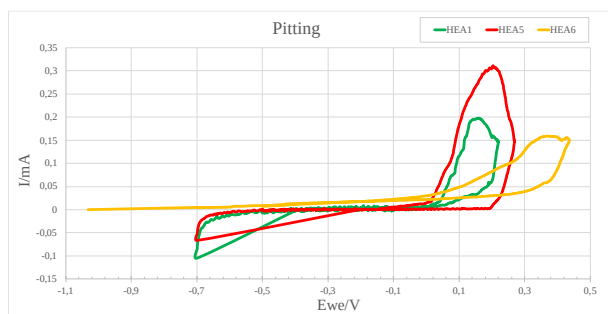


Figura 8. Gráfica comparativa pitting

Potencial de corrosión

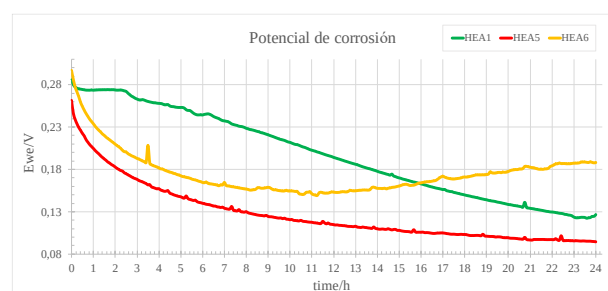


Figura 9. Gráfica comparativa Ecorr

7.- CONCLUSIONES.

En general el circuito equivalente que más se aproxima a las gráficas obtenidas de la EIS es el circuito equivalente $R1(Q1(R2(Q2R3)))$ y su interpretación es la siguiente: el valor de la resistencia $R1$ simboliza la resistencia que opone el electrolito al paso de corriente eléctrica, $Q1$ y $R2$ la impedancia de la capa pasiva porosa que se forma sobre la superficie de la muestra y $Q2$ y $R3$ la impedancia de la muestra. Queda de esta forma comprobado que en las tres muestras se forma una capa pasiva porosa sobre su superficie.

Tomando en consideración la Gráfica 5 se observa como la corrosión por pitting en HEA1 y HEA6 es menor que en HEA5 y además el potencial de protección o repasivación y el potencial crítico tienen valores más altos que el de HEA5.

Dirigiendo la atención a la Tabla 2 observa que la velocidad de corrosión de la HEA5 es menor que la de HEA1. Por falta de información sobre la velocidad de corrosión de HEA6 no se puede establecer una conclusión clara.

Con respecto al potencial de corrosión, si se observa la Gráfica 6, en orden descendiente el potencial de corrosión más alto es el de HEA6, seguido de HEA1 y HEA5. Nuevamente es la muestra HEA6, con menor porcentaje de aluminio, la que presenta mejores condiciones pues su potencial de corrosión es el más elevado. Salta a la vista también en esta comparación que la HEA5 es la que tiene unos resultados más desfavorables, pues su potencial de corrosión es el más bajo.

Conclusión Final

A la vista de los datos recabados y las conclusiones presentadas no se puede establecer una relación clara entre el grado de concentración de aluminio en las aleaciones y el comportamiento frente a la corrosión electroquímica. Lo que sí cabe destacar es que la aleación HEA6 presenta un mejor comportamiento a la corrosión que HEA1 y ambas presentan una microestructura dendrítica. Por otro lado la muestra HEA5 tiene el peor comportamiento y además su microestructura no es dendrítica. Es posible que la combinación y concentraciones de elementos particular en HEA5 provoquen un comportamiento tan diferenciado a las otras dos muestras. Se considera entonces que para poder establecer una correlación entre el porcentaje de aluminio en la aleación y el comportamiento frente a la corrosión sería necesario realizar un estudio con un mayor número de muestras con concentraciones de aluminio diferentes. No obstante, las tres muestras presentan un muy buen comportamiento en contacto con los fluidos fisiológicos por lo que no se descarta su posible utilización en varios dispositivos médicos.

8.- AGRADECIMIENTOS.

Me gustaría dar mi más sincero agradecimiento a la catedrática Doña Julia Claudia Mirza Rosca, tutora de mi trabajo de fin de grado, por haberme guiado en la realización de este estudio de investigación a pesar de la difícil situación derivada por la pandemia del virus COVID-19. Su dedicación tanto a su trabajo como a sus alumnos es admirable y es gratificante saber que puedo contar con ella.

9.- REFERENCIAS

- [1] Nuclear Power. Boltzmann's entropy formula [Definiciones en un blog]. Recuperado de <https://www.nuclear-power.net/nuclear-engineering/thermodynamics/what-is-energy-physics/what-is-entropy/boltzmanns-entropy-formula/> en la fecha 10/02/2020.
- [2] Miracle, D.B., Miller, J.D., Senkov, O.N., Woodward, C., Uchic, M.D. y Tiley, J. (Ene 2014). Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications. Entropy, MDPI, 16(1), 494-525.
- [3] Ugaz Lock, A. y Díaz Tang, I. (Junio 1988). Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión. Revista de Química, 2 (1), 23-31.
- [4] González Velasco, J. (Oct 2012). Métodos Experimentales en Electroquímica. Volumen IV. España. Cultiva Libros.
- [5] Popov, B.N. (2015). Corrosion Engineering. Principles and Solved Problems. Elsevier.