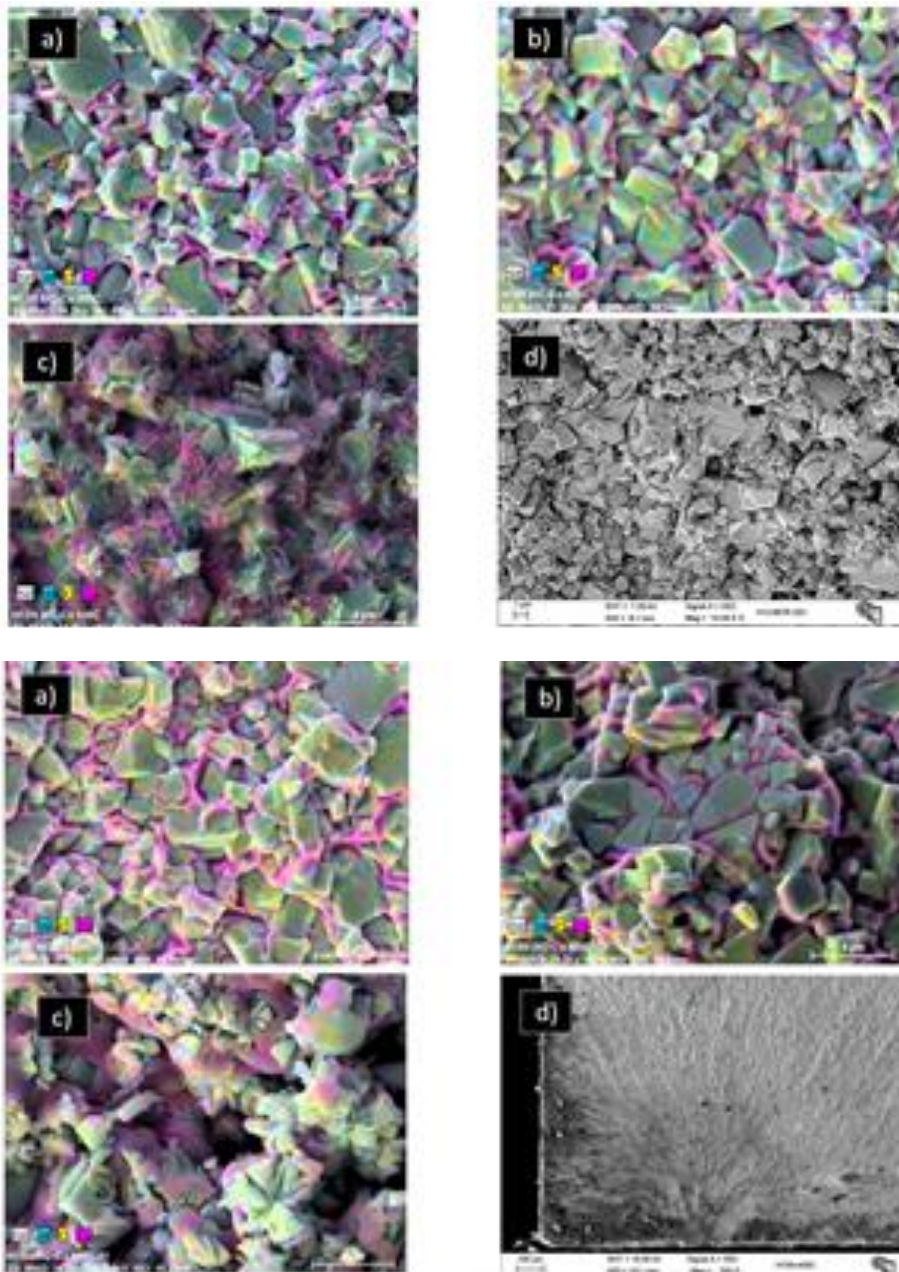
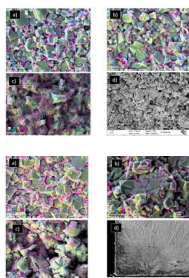


# Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES





### *Imagen de Portada:*

Microestructuras de las superficies de fractura de materiales De WC-12Co (arriba) y WC-15Co (abajo) tratados a 200°C (a), 400°C (b), 600°C (c) y 25°C (d).

**“Nuevos carburos cementados para máquinas de herramientas: caracterización mecánica y microestructural en función de la temperatura”.**

*C. Vázquez; E. Tejado*

### **Editor**

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

### **Secretaría**

Anna Muesmann. *SOCIEMAT. Madrid. España.*

### **Junta Directiva de SOCIEMAT**

(pendiente de aprobación en la próxima Asamblea de Sociemat)

#### **Presidente:**

Juan José de Damborenea González

#### **Vicepresidente:**

Rodrigo Moreno Botella

#### **Secretaria:**

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

#### **Tesorera:**

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

#### **Presidente Saliente:**

Paloma Fernández Sánchez

#### **Vocales:**

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

Jordi Díaz Marcos

Teresa Guraya Díez

Marta Mohedano Sánchez

Jon Molina Aldareguia

Sergio Ignacio Molina Rubio

Alberto Palmero Acebedo

Jose Ygnacio Pastor Caño

Gloria Pena Uris

Daniel Sola Martínez

URL: <http://sociemat.es>

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

Tel.: 618 170 493

Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT

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

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

### ÍNDICE

#### **Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Grado en Ingeniería en Materiales 2020**

##### **Nuevos carburos cementados para máquinas de herramientas: caracterización mecánica y microestructural en función de la temperatura**

C. Vázquez; E. Tejado ..... 21

##### **Crecimiento de nanocapas de bismuto por deposición de láser pulsado y su caracterización óptica**

A.M. Medrano; E. Nieto-Pinero; R. Serna ..... 25

##### **Estudio de la aleación metastable Fe-5Mg obtenida por molienda de alta energía**

A. Cardeña Díaz; M. Lieblich Rodríguez; J. Y. Pastor Caño..... 30

##### **Influencia del indentador en las curvas carga-desplazamiento del ensayo miniatura Small Punch Test (SPT)**

C. Sanz Cardona; D. Sánchez Ávila; F. Carreño Gorostiaga ..... 34

##### **Optimización de sistema de crecimiento para la síntesis de Nanoestructuras de óxidos semiconductores**

H. Gómez Torres; P. Hidalgo Alcalde; A. I. Cremades Rodríguez ..... 38

##### **Estudio del efecto del contenido de aluminio en aleaciones de alta entropía (high-entropy alloys o HEA) para uso en dispositivos biomédicos**

S. Gutiérrez ..... 42

### EDITORIAL

Bienvenidos a un nuevo número de la revista Material-ES, el cual está dedicado íntegramente a los trabajos de fin de grado presentados al Premio SOCIEMAT Caja de Ingenieros Mejor Trabajo Fin de Grado en Ingeniería en Materiales 2020. Aunque los trabajos presentados a este concurso se enmarcan dentro de las actividades de grupos de reconocido prestigio, sorprende la calidad de las aportaciones de los jóvenes investigadores, especialmente teniendo en cuenta la brevedad del periodo de realización de los proyectos de fin de grado. Es un motivo de orgullo ver cómo nuestros jóvenes emprenden su labor investigadora con la máxima profesionalidad. Desde aquí damos la más cálida felicitación a todos los participantes por la calidad de sus trabajos y, en particular, a la ganadora del premio, Claudia Vázquez Sanz, quien presentó su trabajo en el pasado Día Mundial de los Materiales, celebrado de forma virtual en noviembre de 2020.

Por lo que respecta a nuestras actividades, ante la imposibilidad de celebrar el Congreso Nacional de Materiales u otros eventos presenciales, como consecuencia de la pandemia que hemos padecido durante tanto tiempo, se realizó una propuesta de organizar una serie de conferencias generales en diversos campos de trabajo en materiales. El resultado de esa idea, aceptada en la Asamblea de SOCIEMAT, fue la organización del I Ciclo de Conferencias SOCIEMAT, a cargo de Rodrigo Moreno, en la que han participado personas de reconocido prestigio. Las conferencias programadas para este I Ciclo fueron:

*Rodrigo Moreno: La aproximación coloidal en el diseño de materiales cerámicos*

*Sergio I. Molina: Fabricación aditiva: De los nanomateriales a la fabricación en gran formato*

*Francisca Puertas: Construcción Sostenible: El papel de los Materiales*

*Alicia Durán: Hacia un Año Internacional de Vidrio en 2022 (IYOG2022)*

*Marta Mohedano: Recubrimientos mediante oxidación electrolítica por plasma: protección frente a corrosión y multifuncionalización*

Las primeras charlas ya se han impartido en el momento de concluir la edición de este número de la revista, con una participación en directo de unas 30 personas y una visualización de las conferencias continuada desde entonces en el canal de Youtube de SOCIEMAT, al que se puede acceder con el siguiente enlace [https://www.youtube.com/channel/UCW3sr5luSi8V2Y1GaV\\_RQPw](https://www.youtube.com/channel/UCW3sr5luSi8V2Y1GaV_RQPw). Dada la excelente acogida de este I Ciclo de Seminarios, se repetirá la experiencia con un II Ciclo de Conferencias SOCIEMAT, que anunciaremos debidamente. Muchas gracias por vuestro interés y apoyo a nuestras actividades.

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

## NUEVOS CARBUROS CEMENTADOS PARA MÁQUINAS DE HERRAMIENTAS: CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y MICROESTRUCTURAL EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

*C. Vázquez, E. Tejado*

E.T.S.I. de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, Calle Profesor Aranguren 3, 28040, Madrid, claudia.v sanz@alumnos.upm.es

**Resumen.** Las severas condiciones de trabajo a las que se exponen las herramientas de corte, ya sea por las elevadas temperaturas de operación, los fenómenos de desgaste y las cargas aplicadas durante el proceso, hacen necesaria la búsqueda de materiales que exhiban alta tenacidad, dureza, resistencia al desgaste y oxidación en un amplio intervalo de temperaturas. Los carburos cementados presentan muchas de estas propiedades, pero la oxidación superficial puede implicar un deterioro de las mismas a las temperaturas de operación. Este trabajo se centra, por tanto, en la caracterización mecánica y microestructural de nuevos carburos cementados WC-Co para su utilización en herramientas de corte. Los ensayos realizados hasta temperaturas de 800 °C demostraron que una diferencia en apenas un 3% de fase metálica puede resultar en un aumento considerable del módulo elástico, la tenacidad y mejorar el comportamiento frente a oxidación, especialmente a temperaturas elevadas.

**Palabras clave:** herramientas de corte, carburos cementados, propiedades mecánicas, temperatura, oxidación

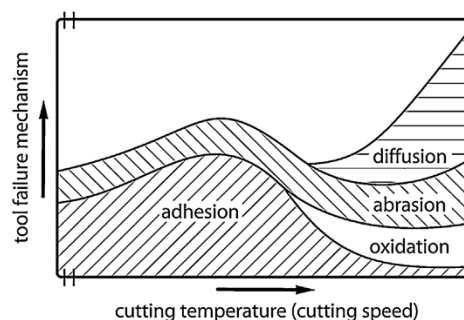
### 1. INTRODUCCIÓN

El término mecanizado engloba todo aquel proceso de fabricación en que el conformado de las piezas se realiza mediante eliminación de material, ya sea por arranque de viruta o por abrasión. Durante este procedimiento, las herramientas de corte trabajan a elevadas temperaturas y bajo severas condiciones de fuerza y desgaste; por lo que los materiales empleados en dichas herramientas deben presentar ciertas propiedades, como son una adecuada tenacidad, mantener una elevada dureza, además de resistir al desgaste, no reaccionar con el material de la pieza a mecanizar y todo ello en un amplio intervalo de temperaturas de servicio.

Estos requisitos nos llevan a analizar minuciosamente el diseño de la herramienta en función de la aplicación para la cual se vaya a emplear, si bien también han de tenerse en cuenta otros factores como son su tamaño, aristas de corte o el empleo de recubrimientos, en caso de que estos fuesen necesarios. A medida que las exigencias han aumentado, se han ido incluyendo nuevos materiales para su uso en herramientas de corte. La evolución ha tenido como objetivo principal aumentar las velocidades del proceso, a la vez que se minimiza el tiempo de corte por pieza. De esta forma se obtiene una producción más rentable, siempre buscando mecanizar una mayor cantidad de material manteniendo un desgaste aceptable de la herramienta [1].

Por otro lado, en los últimos años se ha experimentado una clara tendencia a trabajar a temperaturas más elevadas [2]. El choque térmico aumenta cuando la pieza a mecanizar posee una baja conductividad térmica, pues la energía térmica generada durante el

proceso de corte no es disipada correctamente y termina afectando al material de la herramienta. Los daños pueden manifestarse de diferente forma, en función de cuál sea nuestra temperatura de trabajo, aunque principalmente, los mecanismos que predominan son la oxidación y la difusión, como se puede apreciar en la Figura 1.



**Figura 1.** Mecanismos de fallo en herramientas de corte en función de la temperatura [2].

El carburo de wolframio (WC) reúne características tales como elevada dureza en un amplio rango de temperaturas, alto módulo de elasticidad y alta conductividad térmica. Debido a la elevada dureza, que alcanza valores de 78 a 82 HRC, y escasa ductilidad de los carburos, la ruta de fabricación es la metalurgia de polvos. Mediante este procedimiento, se añade Co, en proporciones que engloban rangos del 6 al 15 %. De este modo, los carburos aportan la dureza necesaria, mientras que el Co cumple la función de aglutinante. Este último constituye la matriz que rodea las partículas de carburo. Cuanto mayor sea su contenido, mayor será la tenacidad de la herramienta, pero también más deficientes serán la resistencia mecánica, la resistencia al desgaste y su dureza.



Los efectos de oxidación en carburos cementados WC-Co tienen lugar principalmente en condiciones de alta velocidad de corte, ya que conllevan un aumento de la temperatura. Los óxidos formados son porosos [3] y muestran una cinética de oxidación lineal con la temperatura, llegando, a partir de 600 °C, a una ley parabólica [4]. La composición de estos óxidos es fundamentalmente WO<sub>3</sub> y CoWO<sub>4</sub>, aunque en ocasiones aparecen pequeñas cantidades de CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, tras tiempos de exposición superiores a 4 horas. Cuanto mayor sea el contenido en Co u otros carburos como TiC y/o TaC o NbC, mejor será la resistencia a oxidación del material. Que el comportamiento frente a oxidación mejore cuanto mayor sea el contenido en fase metálica radica en que habrá un mayor ratio de óxidos de tipo CoWO<sub>4</sub> respecto a WO<sub>3</sub>, de menor porosidad [5].

La oxidación selectiva, la localización del proceso oxidativo (intragranular, borde de grano) y la composición de la fase oxidada, son fenómenos relacionados con la etapa inicial de oxidación. La oxidación selectiva es un proceso común en aleaciones de hierro, aceros y aleaciones de Co [6], por lo que nuestros carburos cementados de WC-Co exhiben dicho fenómeno. *Chen et al.* [7] reportaron los efectos de la oxidación selectiva a tan solo 500 °C en atmósfera de aire. Durante las etapas iniciales de oxidación, la ganancia de masa es muy baja, lo que dificulta la evaluación de la resistencia a oxidación mediante la curva ganancia de masa frente a tiempo. Los efectos de este tipo de oxidación pueden observarse a temperaturas bajas en la superficie de los materiales, pero aún así es un factor que afectará a la vida de servicio de la herramienta y que requiere ser estudiado. En este trabajo se han evaluado simultáneamente las propiedades mecánicas y la resistencia a oxidación de dos materiales WC-Co en el intervalo de temperaturas que engloba de los 200 °C a los 800 °C.

## 2. METODOLOGÍA Y RESULTADOS

Los carburos cementados analizados, designados como H12N-2 y H15N-1, fueron suministrados por la empresa *Hyperion Materials & Technologies* (Worthington, Ohio, EEUU), mediante un proceso de producción actualmente bajo patente. Ambos son metales duros con matriz cerámica de WC y una fase metálica aglutinante constituida principalmente por Co, siendo su contenido teórico del 12 % y 15 %, respectivamente. La composición exacta, determinada mediante Fluorescencia de Rayos X, puede observarse en las Tablas 1 y 2. Los valores obtenidos han sido normalizados bajo la hipótesis de que todo el W presente forma parte de la fase cerámica de WC, en porcentajes del 88 y 85 wt%, para H12N-2 y H15N-1, respectivamente, pues las limitaciones propias del equipo y de la técnica impiden determinar el contenido en elementos ligeros como el carbono.

El material H12N-2, mostrado en la Tabla 1, contiene, junto a los elementos mayoritarios W y Co, otros

elementos en pequeño porcentaje, como son el Zr e Y, añadidos probablemente en forma de sus respectivos óxidos. Éstos suelen añadirse para reducir los efectos de la oxidación, ya que dan lugar a óxidos estables a alta temperatura. Además, inhiben el crecimiento de grano en el material [8], generando carburos cementados más tenaces. La presencia de Fe y Cr podría estar relacionada con un intento de aumentar la dureza y tenacidad de la herramienta y de disminuir el precio de ésta o, menos probable, tratarse de impurezas propias de la fabricación del metal duro. Por otro lado, en la muestra de H15N-1 se aprecia un pequeño porcentaje de Ni. Este elemento también se utiliza como aglutinante, pues mejora la solubilidad y mojabilidad de las partículas cerámicas, proporcionando mayor homogeneidad microestructural al material [9].

**Tabla 1.** Resultados análisis composicional de Fluorescencia de Rayos X en una de las muestras de material H12N-2.

| H12N-2   |       |       |        |        |        |       |        |
|----------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|
| Elemento | W (%) | O (%) | Co (%) | Zr (%) | Fe (%) | Y (%) | Cr (%) |
| at%      | 58,16 | 22,38 | 9,08   | 5,57   | 3,01   | 0,61  | 0,30   |
| wt% nor. | 72,2  | -     | 11,3   | 6,9    | 3,7    | 0,8   | 0,4    |

**Tabla 2.** Resultados análisis composicional de Fluorescencia de Rayos X en una de las muestras de material H15N-1.

| H15N-1          |       |       |        |        |
|-----------------|-------|-------|--------|--------|
| Elemento        | W (%) | O (%) | Co (%) | Ni (%) |
| at%             | 56,38 | 22,42 | 19,21  | 1,35   |
| wt% normalizado | 69,9  | -     | 23,8   | 1,7    |

### 2.1 Ensayos de resistencia a flexión

Para determinar la resistencia a flexión, se llevaron a cabo ensayos de flexión en tres puntos en una máquina universal *INSTRON* 3369 (Boston, MA, EEUU) con un horno acoplado en la zona de carga de la máquina. Las probetas tenían unas dimensiones de 26 mm x 5 mm x 2 mm y fueron ensayadas hasta rotura a una velocidad de cruceta de 100 µm/min y a cinco temperaturas diferentes: 25 °C, 200 °C, 400 °C, 600 °C y 800 °C.

La resistencia a flexión se calculó a partir de los datos de carga máxima registrada y las dimensiones de la probeta, según la ecuación (1) donde  $\sigma_f$  es la tensión en flexión,  $F$  la carga aplicada,  $L$  la distancia entre apoyos,  $B$  el espesor y  $H$  la altura de la probeta.

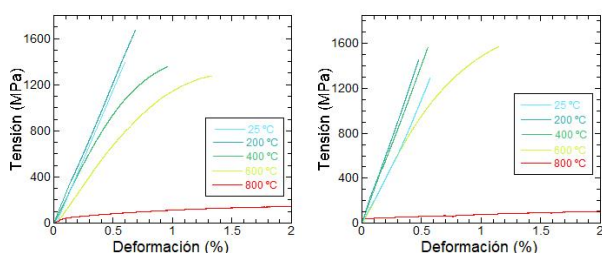
$$\sigma_f = \frac{3FL}{2BH^2} \quad (1)$$

Junto con la tensión en flexión, se calculó el valor de la deformación, según la ecuación (2), donde  $d$  es el desplazamiento del bastidor:

$$\epsilon_f = \frac{6d \times H}{L^2} \quad (2)$$

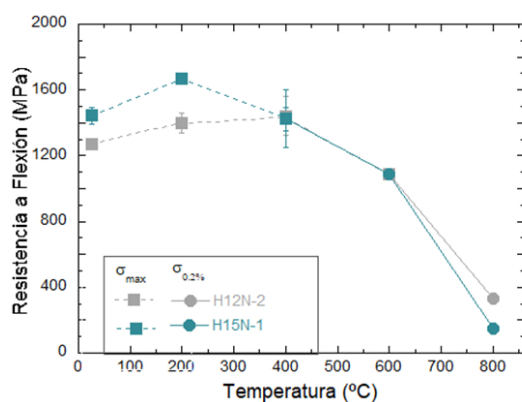
Los resultados obtenidos de estos ensayos se muestran en la Figura 2. Como se puede apreciar, el comportamiento del material H12N-2 es elástico-lineal hasta rotura hasta 400 °C, siendo también los valores de tensión máxima muy similares. A 600 °C el máximo

valor de tensión es prácticamente el mismo que para 400 °C, pero a diferencia de esta última, se observa un comportamiento plástico a partir de, aproximadamente, el 0,5 % de deformación. Se calculó, por tanto, el límite elástico (tensión para una deformación del 0,2 %) del material a esta temperatura, resultando en un valor de  $\sigma_y$  de 1085 MPa. A temperaturas superiores, las propiedades del material disminuyen en gran medida, como se puede observar en la gráfica. Esto es porque, a tal temperatura, el material desarrolla numerosos óxidos, fundamentalmente  $WO_3$  y  $CoWO_4$  [4], que deterioran sus propiedades mecánicas. Es más, al tratarse de óxidos muy volátiles y porosos, la sección resistente remanente es muy reducida.



**Figura 2.** Curvas de tensión-deformación a las distintas temperaturas de ensayo para el material WC-12Co (izquierda) y para el material WC-15Co (derecha).

En el material que contiene un 15 % de Co, el comportamiento de las probetas ensayadas a 25 °C y a 200 °C es también elástico-lineal hasta rotura. A diferencia de lo que ocurría en el caso anterior, el material ya experimenta deformación plástica para la temperatura de 400 °C, debido al mayor contenido de aglutinante metálico que presenta. Se produce deformación plástica a 600 °C, pero la resistencia última es inferior que para 400 °C. Se calcularon de nuevo los límites elásticos ( $\sigma_{0.2}$ ) del material para cada una de estas temperaturas, obteniéndose valores de  $\sigma_y$  (400 °C) = 1424 MPa y  $\sigma_y$  (600 °C) = 1090 MPa. Al igual que sucedía en el material H12-N2, a 800 °C las propiedades mecánicas se reducen drásticamente y los valores de resistencia alcanzados son ínfimos.



**Figura 3.** Comparativa de la resistencia a flexión entre los materiales WC-12Co (H12N-2) y WC-15Co (H15N-1) en función de la temperatura de ensayo.

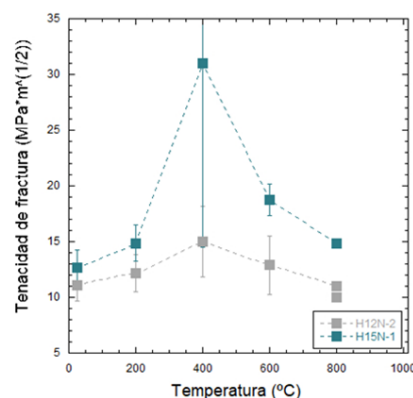
Los valores de resistencia flexión de ambos materiales se pueden comparar en la Figura 3. Los valores de

resistencia más altos se alcanzan para 200 °C, siendo ésta de 1670 MPa para el material H15N-1 y de 1400 MPa para el que contiene un 12 % de cobalto, decayendo posteriormente a las siguientes temperaturas. Si bien a temperaturas inferiores a 400 °C el material H15N-1 presenta valores superiores, aunque, por encima de esta temperatura, éstos son muy similares.

## 2.2 Ensayos de tenacidad a fractura

Los ensayos de tenacidad a fractura siguieron el esquema de los ensayos de flexión en tres puntos, manteniendo las temperaturas y dimensiones del apartado anterior, pero previa introducción de una entalla mediante láser de femtosegundos en la cara traccionada.

Con las dimensiones de la probeta y la carga máxima registrada durante el ensayo, se calculó el factor de intensidad de tensiones, y por tanto la tenacidad a fractura, mediante la ecuación propuesta por Guinea y colaboradores [10] y que se puede consultar en la referencia de dicha publicación. Se ha mostrado válida para un comportamiento elástico lineal, proporcionando una aproximación al valor aparente cuando el material tiene un comportamiento dúctil.

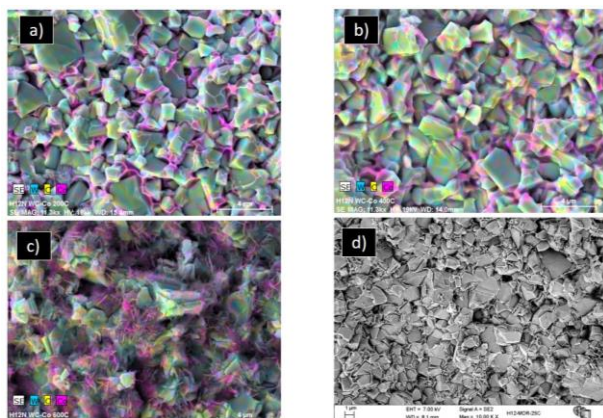


**Figura 4.** Representación de la tenacidad a fractura frente a la temperatura de los materiales H12N-2 (WC-12Co) y H15N-1 (WC-15Co).

Como se puede ver en la Figura 4, en los dos materiales, la tenacidad mantiene valores similares hasta los 400 °C, donde se alcanza el máximo pico. En el caso específico del material WC-15Co, el valor de  $K_{IC}$  presenta un valor inusualmente elevado en comparación con los demás. La razón de esto fue que una de las probetas ensayadas a esta temperatura tenía un tamaño crítico de grieta mucho mayor del que poseía la otra muestra ensayada a esa temperatura, difiriendo también del que presentaban los otros especímenes de los dos materiales. El comportamiento a tenacidad es notablemente mejor en el material que contiene un mayor porcentaje de fase metálica. Este material presentaba también un comportamiento plástico macroscópico a una temperatura inferior (400 °C frente a 600 °C), por lo que, ante un esfuerzo aplicado y en presencia de grietas, una parte de la energía absorbida se empleará en su deformación plástica.

### 2.3 Análisis microestructural y fractográfico

El análisis de las superficies de rotura de las probetas procedentes de ensayos de flexión en tres puntos se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido y EDX (Espectroscopía de Difracción de Rayos-X) para analizar la composición de las distintas fases en las muestras. En la Figura 5 podemos apreciar claramente cómo el Co (representado en color rosa) juega el papel de aglutinante, situándose entre los granos de WC de la muestra WC-12Co. Ambas fases se encuentran repartidas de forma homogénea a lo largo de la estructura del material.



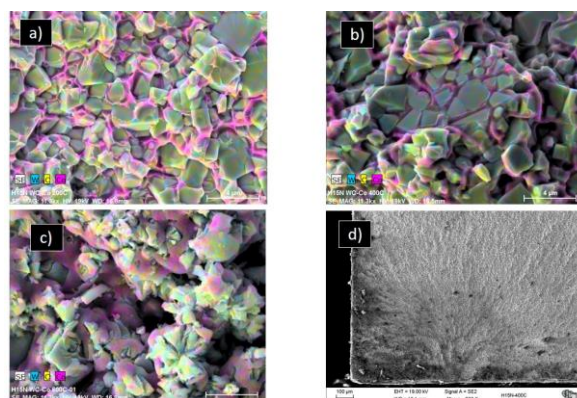
**Figura 5.** Micrografías tomadas con EDX de la superficie de fractura del material WC-12Co tras ser ensayado a flexión a una temperatura de a) 200 °C, b) 400 °C, c) 600 °C y d) 25 °C.

Las figuras anteriores muestran que, hasta una temperatura de 400 °C, la rotura que han experimentado ambos materiales es de tipo frágil a lo largo de la fase cerámica, pues se observan fenómenos de clivaje en los granos de WC. El aglutinante experimenta un comportamiento dúctil, lo cual se aprecia con la presencia de los “ductile dimples”, característicos de este tipo de rotura. Por tanto, el modo macroscópico de fractura se define como frágil, tal y como puede observarse en la imagen d).

De igual manera que en el material H12N-2, las micrografías FESEM tomadas de la superficie de rotura del material H15N-1 reflejan los mismos modos de fractura (Figura 6). Es más, un análisis a menor magnificación, reveló la presencia de marcas de agua en la superficie de rotura del material. Estas se nuclean en torno al origen de grieta de la pieza, que suele ser algún tipo de defecto que posee el material y son un indicativo de que la grieta se inició en ese punto. Al igual que el fenómeno de clivaje, estas marcas son típicas de fracturas frágiles. A partir de 600 °C aparece una gran multitud de óxidos en la superficie, lo que hace imposible distinguir con nitidez los modos de fractura del material.

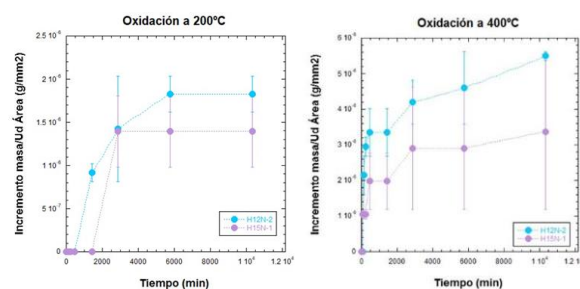
En cuanto a proceso de oxidación, se observa que los óxidos comienzan a desarrollarse significativamente a partir de 400 °C, estando a 600 °C la estructura del material prácticamente constituida por estos. Esto es

debido a que a partir de 400 °C el contenido en Co libre disminuye, pues ha comenzado su oxidación y el contenido en W de la muestra tiende a aumentar, pues se ha excedido la solubilidad sólida de este elemento en el Co [7].



**Figura 6.** Micrografías tomadas con EDX de la superficie de fractura del material WC-15Co tras ser ensayado a flexión a una temperatura de a) 200 °C, b) 400 °C, c) 600 °C y d) 25 °C.

Estas observaciones fueron corroboradas también con un estudio de la cinética de oxidación, analizando el incremento de masa/unidad de área frente a tiempo de exposición en muestras calentadas en todo el intervalo de temperaturas. La Figura 7 muestra los resultados obtenidos a 200 y 400 °C, pues a temperaturas superiores ninguno de los especímenes del material H12N-2, ensayados a 600 °C, llegó a completar los 7 días de exposición a la temperatura de estudio. El material que posee un menor contenido en Co es el que presenta un incremento de masa por unidad de área mucho mayor, siendo de tipo parabólico en ambos casos.



**Figura 7.** Representación del incremento de masa/unidad de área frente a tiempo de las muestras ensayadas a oxidación a 400 °C (izquierda) y 600 °C (derecha).

### 3. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos, se puede concluir que una diferencia en apenas un 3% de cobalto conlleva un aumento considerable de la resistencia última, la tenacidad y el comportamiento a la oxidación de los carburos cementados usados en máquinas herramientas, especialmente en lo que respecta a su comportamiento a altas velocidades que impliquen temperaturas elevadas de operación.



En los ensayos mecánicos se observó que a partir de 600 °C las propiedades mecánicas disminuyen drásticamente. La causa principal radica en la formación de WO<sub>3</sub>, muy poroso, y CoWO<sub>4</sub>, más denso que el anterior pero muy susceptible a exfoliación. Los óxidos son además muy volátiles, desarrollándose en la superficie del material desde 200 °C si el tiempo de exposición era elevado. En ambos materiales, el comportamiento fue elástico-lineal hasta rotura hasta la temperatura de 200 °C, a partir de 600 °C se aprecia deformación plástica, observándose esta también a la temperatura de 400 °C en el material con 15%Co.

Stress Intensity factor, compliance and CMOD for a General Three-Point-Bend Beam, Int. J. Fract. 89 (1998) 103–116.  
<https://doi.org/10.1023/A:1007498132504>.

#### 4. REFERENCIAS

- [1] A. Guarnido Barrera, Determinación de duración de herramientas de torno bajo diferentes condiciones de corte, n.d.
- [2] K. Bobzin, High-performance coatings for cutting tools, CIRP J. Manuf. Sci. Technol. 18 (2017) 1–9.  
<https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2016.11.004>.
- [3] L. del Campo, R.B. Pérez-Sáez, L. González-Fernández, M.J. Tello, Kinetics inversion in isothermal oxidation of uncoated WC-based carbides between 450 and 800 °C, Corros. Sci. 51 (2009) 707–712.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.022>.
- [4] L. Chen, D. Yi, B. Wang, H. Liu, C. Wu, Mechanism of the early stages of oxidation of WC-Co cemented carbides, Corros. Sci. 103 (2016) 75–87.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.007>.
- [5] M. Aristizabal, J.M. Sanchez, N. Rodriguez, F. Ibarreta, R. Martinez, Comparison of the oxidation behaviour of WC – Co and WC – Ni – Co – Cr cemented carbides, Corros. Sci. 53 (2011) 2754–2760.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.006>.
- [6] L. Wang, B. Gorr, H.J. Christ, D. Mukherji, J. Rösler, The effect of alloyed nickel on the short-term high temperature oxidation behaviour of Co-Re-Cr-based alloys, Corros. Sci. 93 (2015) 19–26.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.004>.
- [7] L. Chen, D. Yi, B. Wang, H. Liu, C. Wu, X. Huang, H. Li, The selective oxidation behaviour of WC – Co cemented carbides during the early oxidation stage, Corros. Sci. 94 (2015) 1–5.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.02.033>.
- [8] L. ZHANG, S. CHEN, Y. jie WANG, X. wang YU, X. jun XIONG, Tungsten carbide platelet-containing cemented carbide with yttrium containing dispersed phase, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. 18 (2008) 104–108. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60019-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60019-9).
- [9] P. Alvaredo, M. De Dios, B. Ferrari, E. Gordo, Interface study for the design of alternative matrixes in cermets, Proc. Euro PM 2015 Int. Power Metall. Congr. Exhib. (2015).
- [10] G. V. Guinea, J.Y. Pastor, J. Planas, M. Elices,

## CRECIMIENTO DE NANOCAPAS DE BISMUTO POR DEPOSICIÓN DE LÁSER PULSADO Y SU CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

*A.M. Medrano<sup>1</sup>, E. Nieto-Pinero<sup>1</sup>, R. Serna<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Grupo de Procesado por Láser, Instituto de Óptica, CSIC Serrano 121, 28006 Madrid,  
[alvaromanuel.medrano.gomez@alumnos.upm.es](mailto:alvaromanuel.medrano.gomez@alumnos.upm.es)

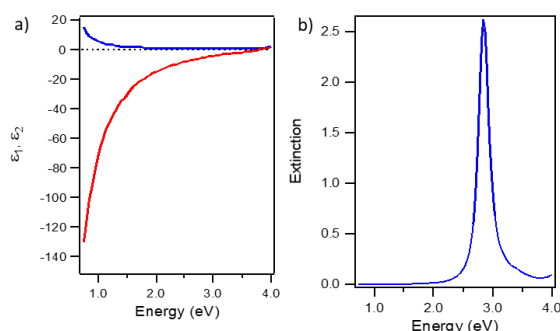
**Resumen:** En los materiales 2D sus propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas difieren sustancialmente de las del material masivo, y además prometen la potencial fabricación de dispositivos optoelectrónicos muy compactos. Este trabajo se centra en la preparación de nanocapas de bismuto (Bi) con interés por sus propiedades ópticas para aplicaciones en los campos de nanofotónica y plasmónica. En particular el objetivo es la preparación de láminas de espesores de entorno y menores de 10 nm. La técnica de preparación que se ha elegido es el depósito por láser pulsado (“pulsed laser deposition”, PLD). En este estudio se han trabajado para optimizar las condiciones de crecimiento con el fin de obtener de forma controlada y reproducible láminas con excelentes propiedades que son continuas, con baja rugosidad y homogéneas. La calidad morfológica y estructural de las láminas se ha determinada mediante DRX, SEM, TEM y AFM. Los resultados muestran que se han crecido con éxito láminas con espesores de entre 15 nm y 6 nm. Las nanocapas optimizadas son policristalinas texturizadas con orientación (003), muestran muy baja oxidación y rugosidad, menor de 1 nm en su mayoría. Las propiedades ópticas se han evaluado mediante medidas de transmisión y elipsometría lo cual nos ha permitido determinar los espesores ópticos efectivos y la función dieléctrica ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) de las nanocapas en todo el intervalo ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (250-1700 nm). Las medidas ópticas han demostrado ser muy sensibles a la calidad morfológica y estructural de las nanocapas. Las nanocapas con espesores entorno a los 10 nm que son continuas muestran unas propiedades muy similares a las del material masivo, sin embargo, cuando no son continuas se evidencia por un aumento de los valores de parte real  $\epsilon_1$  que se aproximan más a cero.

**Palabras clave:** bismuto, crecimiento, PLD, respuesta óptica, continuidad, morfología, nanocapas, elipsómetro.

### 1. INTRODUCCIÓN.

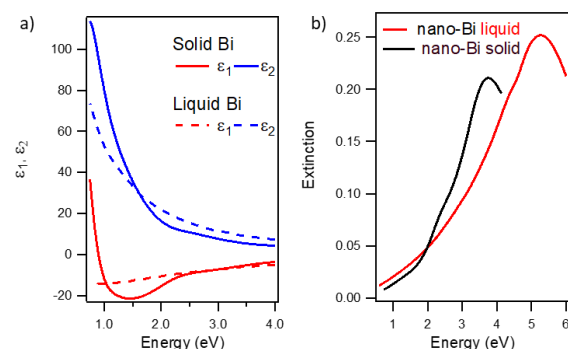
En los últimos años y relacionados con los procesos de baja dimensionalidad lo más relevante ha sido la aparición de sistemas bidimensionales (2D) y entre ellos destaca el grafeno material en el que al disminuir sus dimensiones hasta formar una estructura de átomos de carbono de una sola capa ha demostrado tener propiedades excepcionales demostrando entre otras una elevada resistencia mecánica y una elevada conductividad eléctrica caracterizada con un *bandgap* nulo [1]. En este contexto, no solo se están buscando distintas estructuras y esquemas únicamente basadas en estructuras de grafeno, sino que se están estudiando otros materiales que también demuestran tener propiedades especiales en estructuras de baja dimensionalidad. Entre ellos destacan por ejemplo los dicalcogenuros de metales de transición como el WSe<sub>2</sub> que en estructuras 2D han demostrado ser ideales para construir robustos nanoemisores de luz con intensidades superiores a los de los pozos cuánticos [3]. Este trabajo se enmarca en la búsqueda de las nuevas propiedades y potenciales aplicaciones de los materiales de baja dimensionalidad. En concreto el objetivo es el estudio del depósito de láminas ultrafinas (<10 nm) de bismuto y su potencial para aplicaciones optoelectrónicas para lo cual es esencial conocer como varía su respuesta óptica en función de su espesor. El Bi ha sido muy estudiado para distintas aplicaciones porque tiene propiedades únicas e interesantes, desde el punto de vista electrónico es un semimetal, es diamagnético, presenta una baja

conductividad térmica, un coeficiente termoeléctrico elevado, y más recientemente ha sido estudiado por su potencial superconductividad y por sus propiedades como aislante topológico [2]. Desde el punto de vista óptico, que es el que nos interesa para este trabajo, es importante saber que el bismuto masivo presenta propiedades ópticas únicas que están relacionadas con sus transiciones electrónicas interbanda gigantes en el infrarrojo cercano. El índice de refracción el infrarrojo llega a tomar valores tan altos como  $n \sim 10$  y presenta una permitividad negativa en el ultravioleta-visible. Estas propiedades que han sido estudiadas desde el ultravioleta (250 nm) hasta el infrarrojo (20  $\mu\text{m}$ ) han sido reportadas por primera vez gracias a un trabajo que se ha realizado en el Grupo de Procesado por Láser (GPL) del Instituto de Óptica que es donde se realiza este PFG [3]. Estas propiedades dan lugar a que exista una fuerte absorción de la luz en la región visible e infrarroja del espectro [3]–[6] y originan que se observe una respuesta plasmónica en la región ultravioleta-visible [3]–[5], [7], [8] cuando se forman nanoestructuras de Bi. En los metales nobles (Ag, Au, Cu) que es en los que más se han estudiado los comportamientos plasmónicos típicamente  $\epsilon_1$  toma valores negativos y  $\epsilon_2$  valores positivos que están relacionados con el elevado número de portadores de carga de estos elementos. En la Figura 1 se muestran la función dieléctrica de la plata (Ag) como ejemplo.



**Figura 1:** (a) Función dieléctrica de Ag parte real ( $\epsilon_1$ ) en rojo y parte imaginaria ( $\epsilon_2$ ) en azul en función de la energía del fotón (eV). (b) Resonancia del plasmón de superficie localizado (LSP) de Ag en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n=1,6$ ) que ocurre en visible-ultravioleta en torno a 2,75 eV (450 nm). Ver en [6].

En el caso del Bi se demuestra que esta resonancia también se puede conseguir, tanto con nanopartículas sólidas como con nanopartículas líquidas. Cuando las nanopartículas son sólidas la resonancia no se debe a la presencia de electrones libres, sino a las transiciones interbanda del infrarrojo que originan una depresión en los valores de  $\epsilon_1$  que alcanzan valores negativos en el visible, [3], [7], [9] tal y como se puede ver en la siguiente Figura 2(a). En el caso del Bi líquido sí que se trata de un metal, y por ello se puede ver como  $\epsilon_1$  se comporta de forma similar al caso de la Ag con un ajuste a una función de Drude. En la Figura 2(b) se ve como en ambos casos de acuerdo a la aproximación de Drude la respuesta de extinción da lugar a resonancias plasmónicas que están ligeramente desplazadas.



**Figura 2:** (a) Función dieléctrica de Bi parte real ( $\epsilon_1$ ) en rojo y parte imaginaria ( $\epsilon_2$ ) en azul en función de la energía del fotón (eV). (b) Resonancia del plasmón de superficie localizado (LSP) de Bi que ocurre en visible-ultravioleta en torno a 4 eV (310 nm). Ver en [12].

## 2. OBJETIVOS.

En este trabajo el objetivo es el estudio del depósito de láminas ultrafinas (15-6 nm) de Bi y de su potencial para aplicaciones optoelectrónicas para lo cual es esencial conocer como varía su respuesta óptica en función de su espesor.

Los objetivos concretos propuestos para la consecución de este objetivo general son:

- Estudio del crecimiento de láminas delgadas mediante técnicas físicas de vacío, en concreto mediante depósito láser pulsado (PLD).
- Estudio del depósito sobre distintos sustratos, fundamentalmente silicio y sílice fundida ( $\text{SiO}_2$ ) para las distintas caracterizaciones. También se ha usado el depósito en carbón/mica para poder hacer medidas de TEM.
- Estudio morfológico y estructural de las láminas. Para esta caracterización se ha empleado técnicas de microscopía electrónica (SEM, TEM), y de microscopía de fuerza atómica (AFM) con el fin de determinar la continuidad de las láminas, así como su espesor. Además, como complemento se ha realizado un estudio de difracción de rayos X para ver la estructura cristalina preferente de las estructuras crecidas.
- Estudio de la respuesta óptica mediante medidas de transmisión y elipsometría, determinando los parámetros elipsométricos  $\psi$  ( $\psi$ ) y  $\Delta$  ( $\Delta$ ). En este caso se ha usado modelizaciones para la determinación de las constantes dieléctricas de las láminas.

## 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

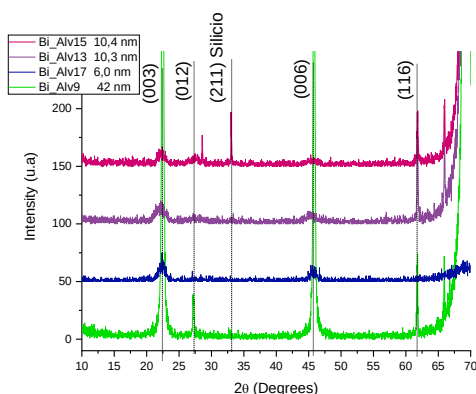
Para poder realizar el estudio morfológico y óptico planteado se utilizan tres tipos de sustratos superpuesto y que permitan una correcta deposición:

- Sustrato de silicio: son usados para las medidas de AFM y de reflexión en elipsometría.
- Sílice fundida: estos sustratos son usados para la caracterización de transmisión a través del elipsómetro.
- Carbón-mica: mediante la separación en agua del carbón de la mica y su recogida con una rejilla de cobre se usan para la observación a través del TEM.

Respecto al PLD, haciendo uso de una cámara de vacío con los sustratos en un entorno de vacío mejorado ( $P \sim 6,3 \times 10^{-7}$  Torr) y un láser de excímero de la marca Lambda Physik, modelo LPX 200 ( $\lambda = 193$  nm) se realiza un proceso de preparación denominado pre-ablación, en el que protegiendo los sustratos de la deposición haciendo uso de unos tornillos para ajustar su posición son apartados, ablacionamos el blanco de bismuto para limpiar cualquier resto de óxido o suciedad y así durante el crecimiento de la nanocapa se incremente la pureza y calidad de la misma.

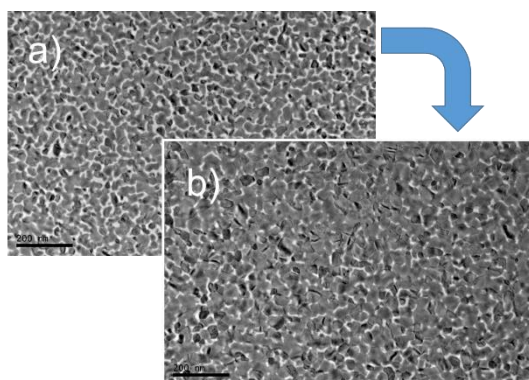
## 4. RESULTADOS.

Las medidas de rayos X realizadas han sido realizadas para ver las direcciones cristalográficas de las muestras creadas y poder ver su relación directa con los espesores de bismuto depositado sobre el sustrato de silicio (100). Los resultados son recogidos en la Figura 3.



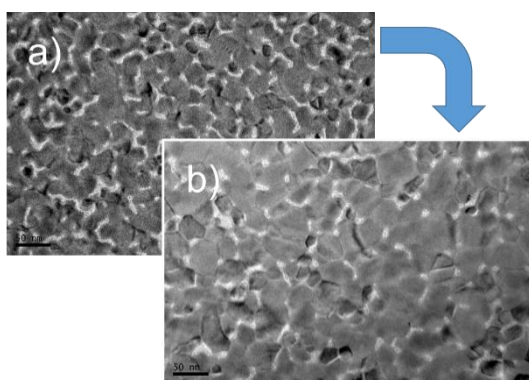
**Figura 3:** medidas de rayos X a muestras crecidas con diferentes espesores

Mediante el estudio de los resultados del TEM podemos ver una mejoría en la planarización de las muestras al incrementar la energía de ablación del láser tal y como se muestra en la Figura 4. Esta comparación se realiza bajo las mismas condiciones de crecimiento para obtener resultados válidos.



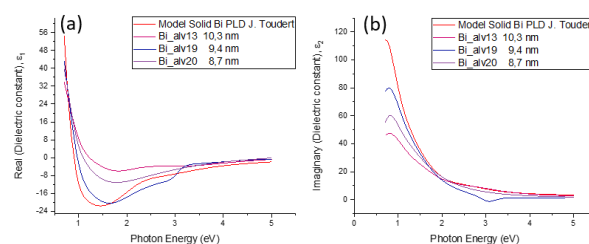
**Figura 4:** muestras crecidas bajo las mismas condiciones de tiempo, presión, frecuencia de pulsos en la que se varía la energía de pulso de 47 mJ (a) a 66 mJ (b). Imágenes a x20k en el TEM

Por otro lado, un incremento en la energía y tiempo de pre-ablación del blanco desemboca en una mejora de la planarización de la nanocapa comparando muestras que tienen mismas condiciones de crecimiento.



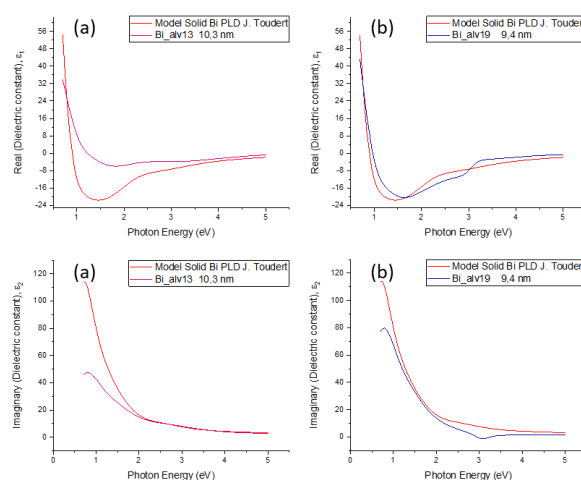
**Figura 5:** La diferencia entre estas dos muestras está en el aumento de la intensidad de pre-ablación de la muestra (b) respecto la (a). Imágenes a x50k en el TEM

Los resultados de la caracterización óptica se han obtenido con el elipsómetro de ángulo variable WVASE de la compañía J. A. Woollam. La elipsometría permite ver la evolución de  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  al ir reduciendo el espesor de las nanocapas y compararlas con el bismuto masivo. Se puede observar la aparición del salto característico en la interbanda del bismuto en torno a los 3,5 eV (354 nm). Este salto se relaciona con la emisión del plasmón de superficie del bismuto y como, en regímenes de decenas de nanómetros, las nanocapas se vuelven a comportar como el bismuto masivo.



**Figura 6:** evolución de las constantes dieléctricas  $\epsilon_1$  (a) y  $\epsilon_2$  (b) del bismuto en función del espesor y la homogeneidad del film.

No solo se deberá controlar el espesor de la nanocapa crecida, ya que cambios en la homogeneidad y continuidad de esta variarán las constantes dieléctricas del material impidiendo que alcance las propiedades del bismuto masivo, tal y como se muestra en la Figura 7.



**Figura 7:** comparación de la constante dieléctrica (parte real e imaginaria) entre una muestra no homogénea (a) y homogénea (b) de bismuto con el material masivo.

## 5. CONCLUSIONES.

El foco de interés de este trabajo se puede dividir en dos grupos en este apartado. La primera es obtener una morfología de nanocapas continuas y de baja rugosidad mediante el crecimiento con PLD lo más perfecta posible viendo hasta que espesor se puede alcanzar y una segunda en la que, mediante la caracterización de estas muestras, se determina las constantes ópticas de estas y se compara a las del material masivo.

En el estudio de la morfología mediante DRX, AFM, TEM y SEM se puede observar el buen acabado obtenido



mediante PLD en condiciones de vacío mejorado ( $P \sim 6,3E^{-7}$  Torr) al ir incrementando la calidad superficial del blanco antes del crecimiento mediante el proceso de pre-ablación. Mediante el estudio de la difracción de rayos X (DRX) se puede ver las direcciones cristalográficas preferentes en el sistema, que en el bismuto mantendrá una orientación del plano (003).

Haciendo una revisión de las muestras obtenidas se puede ver que la continuidad de las láminas es obtenible hasta los 6 nm de espesor como se puede ver en la muestra 20. Por otro lado, el efecto de la pre-ablación permite que, además de una elevada continuidad de las muestras obtenidas, la rugosidad de estas disminuya notablemente. Esto puede ser observado en la Figura 5 ya que, pese a ser crecidas bajo condiciones idénticas, la diferencia de rugosidad es de 0,46 nm para la muestra (b) y 1,28 nm para la muestra (a). Es por ello por lo que se puede afirmar que siguiendo el proceso de crecimiento tal como está descrito en este trabajo es posible obtener láminas ultrafinas continuas y homogéneas de hasta los 6 nm de espesor.

En cuanto a propiedades ópticas, se determina que la obtención de un film morfológicamente plano y de gran calidad a través de PLD permite que a partir de láminas de entre 6 y 15 nm se obtengan capas con constantes ópticas muy similares a las del bismuto masivo, tal y como se muestra en la Figura 6. Estos resultados son interesantes y están en contradicción con algunos informes previos en los que se reportaban variaciones de las propiedades optoelectrónicas del Bi para espesores menores de 20 nm [10], [11]. Según los resultados obtenidos estas variaciones que se han encontrado pudieran estar relacionadas con deficiencias en la calidad de las láminas estudiadas en aquellos trabajos que pudieran ser no suficientemente continuas, tal y como ocurre con algunas de las láminas crecidas en este estudio que no han sido optimizadas.

En cuanto al futuro de este trabajo es señalable que el caso de láminas con espesores menores, de hasta 3 nm que se ha conseguido preparar con éxito también durante este trabajo, está actualmente en investigación y por ello no se han incluido en este texto. Parece que estas láminas muestran algunos desplazamientos en las transiciones electrónicas que pueden estar asociados a los efectos de baja dimensionalidad. Además, cabe destacar que se han preparado superficies nanoestructurada formada por nanodiscos de Bi preparada mediante el uso de una máscara que es prometedora para la preparación de metasuperficies ópticas.

## 6. AGRADECIMIENTOS.

Estos resultados han sido financiados por el proyecto RTI 2018-096498 de la Agencia Española de Investigación (AEI, Ministerio de Investigación e Innovación) y los fondos Europeos de desarrollo (FEDER). Agradecemos a E. Rebollar las medidas de AFM

## 7.- REFERENCIAS.

- [1] I. V. G. and A. A. F. K. S. Novoselov, A. K. eim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2016.
- [2] F. Schindler *et al.*, "Higher-Order Topology in Bismuth," *Nat. Phys.*, vol. 14, Sep. 2018, doi: 10.1038/s41567-018-0224-7.
- [3] J. Toudert *et al.*, "Unveiling the Far Infrared-to-Ultraviolet Optical Properties of Bismuth for Applications in Plasmonics and Nanophotonics," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 6, pp. 3511–3521, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b10331.
- [4] J. Toudert, R. Serna, M. G. Pardo, N. Ramos, R. J. Peláez, and B. Maté, "Mid-to-far infrared tunable perfect absorption by a sub -  $\lambda/100$  nanofilm in a fractal phasor resonant cavity," *Opt. Express*, vol. 26, no. 26, p. 34043, Dec. 2018, doi: 10.1364/oe.26.034043.
- [5] J. Toudert and R. Serna, "Interband transitions in semi-metals, semiconductors, and topological insulators: a new driving force for plasmonics and nanophotonics [Invited]," *Opt. Mater. Express*, vol. 7, no. 7, p. 2299, Jul. 2017, doi: 10.1364/ome.7.002299.
- [6] A. Ghobadi, H. Hajian, B. Butun, and E. Ozbay, "Strong Light–Matter Interaction in Lithography-Free Planar Metamaterial Perfect Absorbers," *ACS Photonics*, vol. 5, no. 11, pp. 4203–4221, Nov. 2018, doi: 10.1021/acsphotonics.8b00872.
- [7] J. Toudert, R. Serna, and M. Jiménez de Castro, "Exploring the Optical Potential of Nano-Bismuth: Tunable Surface Plasmon Resonances in the Near Ultraviolet-to-Near Infrared Range," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 38, pp. 20530–20539, Sep. 2012, doi: 10.1021/jp3065882.
- [8] Y. Tian and J. Toudert, "Nanobismuth: Fabrication, Optical, and Plasmonic Properties—Emerging Applications," *J. Nanotechnol.*, vol. 2018, p. 3250932, 2018, doi: 10.1155/2018/3250932.
- [9] M. Jiménez de Castro, F. Cabello, J. Toudert, R. Serna, and E. Haro-Poniatowski, "Potential of bismuth nanoparticles embedded in a glass matrix for spectral-selective thermo-optical devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 11, p. 113102, Sep. 2014, doi: 10.1063/1.4895808.
- [10] M. R. Black *et al.*, "Intersubband transitions in bismuth nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 25, pp. 4142–4144, Dec. 2000, doi: 10.1063/1.1333402.
- [11] T. W. Cornelius *et al.*, "Quantum size effects manifest in infrared spectra of single bismuth nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 10, p. 103114, Mar. 2006, doi: 10.1063/1.2183823.
- [12] J. C. G. De Sande, R. Serna, J. Gonzalo, C. N. Afonso, D. E. Hole, and A. Naudon, "Refractive index of Ag nanocrystals composite films in the neighborhood of the surface plasmon resonance," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 3, pp. 1536–1541, 2002, doi: 10.1063/1.1427404.

## ESTUDIO DE LA ALEACIÓN METASTABLE FE-5MG OBTENIDA POR MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA

*Andrea Cardena Díaz<sup>1</sup>, Marcela Lieblich Rodríguez<sup>2</sup>, Jose Ygnacio Pastor Caño<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Universidad Politécnica de Madrid, [andrea.cdiaz@alumnos.upm.es](mailto:andrea.cdiaz@alumnos.upm.es)

<sup>2</sup> Centro Nacional de investigaciones Metalúrgicas (CENIM)

**Resumen:** Tanto el Fe como el Mg son biocompatibles y biodegradables, sin embargo, para que puedan tener aplicaciones óptimas como biomateriales es necesario controlar su velocidad de degradación en entornos fisiológicos: la del Fe suele ser demasiado lenta y la del Mg demasiado rápida. Una estrategia para acelerar la velocidad de degradación del Fe sería alearlo con Mg. Al ser estos dos elementos inmiscibles en todo el intervalo de composiciones hay que recurrir a técnicas de no-equilibrio para lograrlo. La finalidad de este trabajo es realizar un estudio básico sobre la estabilidad térmica de polvo Fe-Mg obtenido por aleado mecánico con el fin de ver los límites de la técnica en relación a un postprocesado que incluya alta temperatura, así como el estudio de la degradación en un entorno que simule el organismo. Su principal función será como material biodegradable o medio de liberación de medicamentos controlado en aplicaciones como prótesis, stents o espumas.

**Palabras clave:** Biomateriales, Biodegradable, Hierro, Magnesio, Spark Plasma Sintering, Prótesis.

### 1. INTRODUCCIÓN.

La idea principal detrás del desarrollo de los materiales biodegradables para prótesis temporales es que tengan una velocidad de corrosión en concordancia con el proceso de regeneración o curación del tejido y que solventen las desventajas de los materiales bioinertes: al desaparecer por sí solos, no es necesario mantenimiento ni operaciones posteriores para extraerlos o repararlos y los productos de degradación suelen integrarse en el organismo de manera natural, como los iones de magnesio y hierro, componentes naturales de nuestro sistema.

Una de las principales desventajas de los materiales biodegradables es la dificultad de encontrar un equilibrio entre tiempo de degradación y propiedades mecánicas necesarias, por lo que es un requerimiento importante el hecho de que sean lo suficientemente resistentes y aguanten el tiempo de curación o regeneración manteniendo esas propiedades mientras dan paso a un tejido regenerado y/o curado.

Al ser metales biodegradables, una vez concluya su función, deben desaparecer sin dejar ningún tipo de rastro en un escenario ideal. Durante la degradación en fluidos y tejidos del organismo humano se producen productos derivados de las reacciones químicas que suelen ser iones u óxidos, los cuales deben ser integrados en el organismo o excretados de manera que no causen ningún daño. Por ello, los metales más prometedores para estas aplicaciones son los que ya se encuentran de alguna forma dentro del organismo como elementos naturales (Fe, Mg, Zn...) [4]

El hierro tiene altas propiedades mecánicas como componente principal de algunas prótesis o elementos estructurales y, al degradarse en medios fisiológicos, se

desprende en forma de iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  intercambiando electrones con el medio, lo que beneficia a las reacciones de algunas enzimas, moléculas y citocromos del organismo [4]. Además, este elemento se encuentra de forma natural dentro del sistema, como en la sangre y en los músculos, produciendo hemoglobina y mioglobina, que se encargan de transportar oxígeno a todas las partes del cuerpo, por lo que los productos de degradación no son perjudiciales y se integran de manera muy efectiva en nuestro sistema.

En cuanto al magnesio, es un interesante biomaterial cuyas propiedades son muy similares a las del hueso humano, tiene una excelente biocompatibilidad (ya que al igual que el Fe, se encuentra de forma natural en el organismo), y su densidad es mucho más baja que otros biomateriales metálicos [8]. Sus aleaciones pueden ser diseñadas de forma que la velocidad de degradación se acerque a la velocidad de recuperación del hueso [7], lo que hace que el material vaya desapareciendo y transfiriendo las cargas al hueso según este va creciendo. La principal desventaja del magnesio como biomaterial, contraria a la del hierro, es su rápida velocidad de degradación y sus bajas propiedades mecánicas, ya que normalmente se degrada tanto que pierde su consistencia y su resistencia mecánica antes de que el proceso de curación esté completo.

Se propone el estudio la aleación Fe<sub>5</sub>Mg siguiendo los estudios ya realizados sobre la biodegradabilidad de estas aleaciones [2] y las características deseadas de nuestro material serán:

- Velocidad de degradación intermedia: que no se degrade tan rápido como el Mg ni tan lento como el Fe.
- Estabilidad estructural y buenas propiedades mecánicas: se puede conseguir un material más

ligero que el Fe, con una menor densidad, a la vez que tenga unas propiedades mecánicas mejores que las del Mg.

- Biocompatibilidad y eliminación total del material con el paso del tiempo.

## 2. MUESTRAS Y MÉTODOS.

**1.1 Muestras estudiadas:** Polvo de Fe sin moler, polvo de Fe molido 16h y polvo de Fe<sub>5</sub>Mg molido 16h.

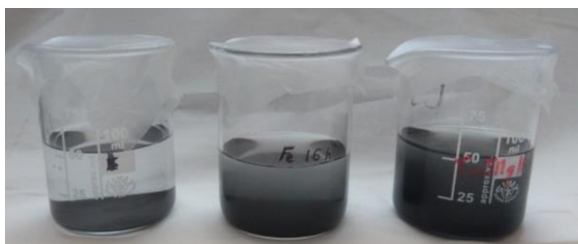
**1.2 Preparación de muestras:** preparación de aleación metaestable Fe<sub>5</sub>Mg mediante molienda en molino planetario a 200 rpm durante 16h en intervalos de 45 min con 30 min de enfriamiento para evitar sobrecalentamiento y/o separación de fases. La razón de esta técnica es su inmiscibilidad debido a la diferencia de radios atómicos y de microestructuras, lo que nos lleva a buscar un método de aleación mecánico. Atmósfera de Argón, recipientes y bolas de acero inoxidable.

**1.3 Método de estudio:** estudio de degradación simulando el entorno del organismo humano (37°C, solución de Hanks con PH 7,4) durante 14 días. Análisis en SEM de las partículas de polvo y su estabilidad estructural durante la degradación. Análisis de rayos X y estudio de composición. Análisis semicuantitativo y tratamiento de imagen para contrastar resultados. Estudio de la consolidación y estabilidad estructural del polvo en estado “bulk” mediante Spark Plasma Sintering (SPS) [2] para su aplicación en la industria y su degradación. Debido a la naturaleza metaestable de la aleación, no es posible aplicar ningún tratamiento prolongado en el tiempo que implique altas temperaturas o presión, debido a que conllevaría una difusión de los átomos enfocada al estado de mínima energía. Es decir, los átomos del Fe y del Mg tenderían a segregarse y separarse ya que no son miscibles, deshaciendo la aleación y perdiendo su consistencia estructural y funcional, por ello en estudios anteriores se ha recurrido a la técnica de SPS.

## 2. RESULTADOS.

### 2.1 Polvo Fe<sub>5</sub>Mg degradado 0 y 14 días

En cuanto a la degradación, se ha realizado primero un análisis visual sobre el avance de los productos de degradación. En la figura 1 se puede apreciar que al sumergir las muestras no hay reacción inmediata pero si se ve que el polvo es mucho más ligero y los granos son más pequeños tras la molienda al quedarse mucha más cantidad en suspensión.



**Figura 1.** De izquierda a derecha, polvo de Fe sin moler, polvo de Fe molido 16h y polvo de Fe<sub>5</sub>Mg molido 16h recién sumergidos en la solución de Hanks.

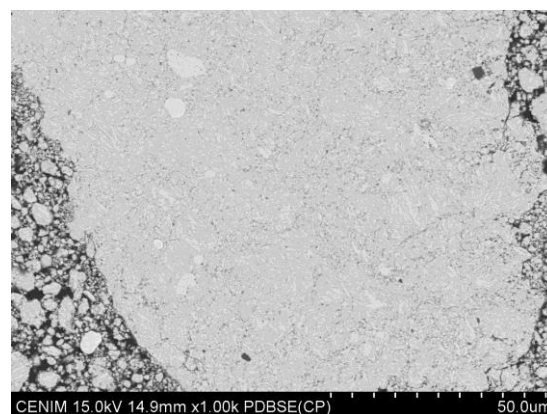
En la figura 2, tras 14 días de degradación a pH 7,4 y a 37°C, el polvo de hierro sigue prácticamente intacto mientras que se ve que los polvos que han pasado por la molienda presentan gran cantidad de producto de degradación. En especial, la aleación Fe<sub>5</sub>Mg presenta una interesante capa de producto degradado que ha sedimentado, aunque no todo el producto inicial se ha degradado.



**Figura 2.** De izquierda a derecha, polvo de Fe sin moler, polvo de Fe molido 16h y polvo de Fe<sub>5</sub>Mg molido 16h tras 14 días del inicio del proceso de degradación.

Tras el estudio visual, se embutió el polvo para que los productos de embutición no afectaran la composición de la solución que simula al organismo, y se ha llevado a cabo el estudio mediante SEM:

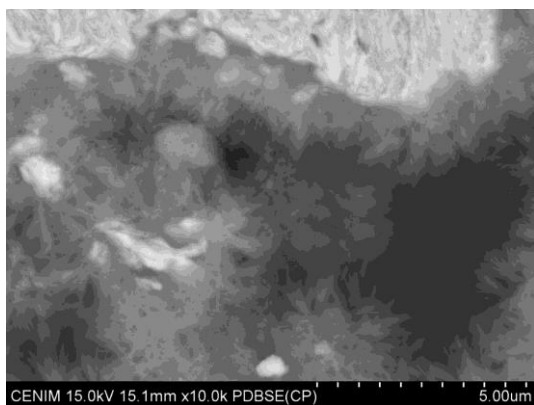
Tras la molienda, la figura 3 muestra el polvo de Fe<sub>5</sub>Mg molido sin degradar. En ella podemos apreciar que el tamaño del polvo entra dentro de un rango micrométrico muy variado debido a que es difícil homogeneizar dicho parámetro utilizando una técnica como la molienda en molino planetario. En la foto, vemos que no hay segregación de fases aparente entre el hierro y el magnesio y que hay pequeñas partículas esféricas embutidas dentro de los granos de polvo que son consecuencia de la contaminación durante la molienda (Cr procedente del acero inoxidable).



**Figura 3.** Imagen SEM de la sección del polvo Fe<sub>5</sub>Mg tras la molienda sin haber sido sometido al proceso de degradación.

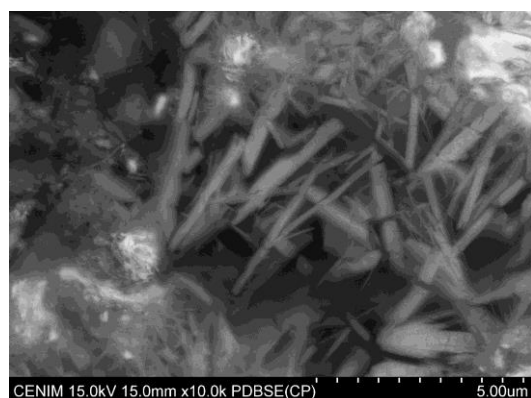
Tras 3 días de degradación, en la figura 4 se puede apreciar un “manto” de una curiosa morfología: dicho “manto” rodea los granos del polvo y parece una especie de pelusa. La composición de esta capa contiene un alto nivel de oxígeno además de hierro y magnesio, lo que lleva a pensar que es un conjunto de óxidos de Fe y Mg e incluso óxidos complejos con ambos elementos.





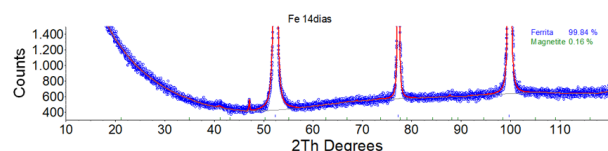
**Figura 4.** Imagen SEM de la sección del polvo Fe<sub>5</sub>Mg molido y degradado 3 días.

Tras 14 días de degradación, en la figura 5 la morfología del óxido ha cambiado respecto a la anterior y ahora se aprecian agujas más marcadas y aparentemente más rígidas que las anteriores. Esta morfología es más propia de los óxidos complejos. Analizando la morfología y la estructura, podemos destacar que el proceso de degradación es muy palpable en la muestra tras 11 días de diferencia.



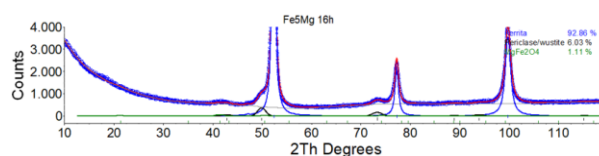
**Figura 5.** Imagen SEM de la sección del polvo Fe<sub>5</sub>Mg molido y degradado 14 días.

Tras analizar la microestructura, se ha llevado a cabo un estudio de la composición del polvo mediante rayos X. Comparado con la figura 6, la cual utilizamos como referencia, vemos que en el caso de las figuras 7 y 8 hay gran cambio en la formación y en la naturaleza de los óxidos presentes.



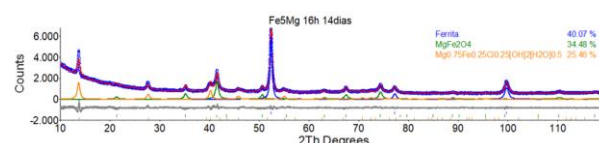
**Figura 6.** Rayos X del Polvo de Fe puro sin alear degradado 14 días en el que se aprecia una pequeña cantidad de magnetita, casi despreciable.

La figura 7 permite asegurar que el comportamiento de la aleación frente a la corrosión, tras ser molida 16h, difiere ampliamente del polvo de Fe molido y degradado, ya que este último no presenta oxidación alguna y tras alearlo y molerlo con el magnesio, hay nada menos que un 7,14% de óxido aproximadamente en su totalidad, sin haber empezado el proceso de degradación.



**Figura 7.** Rayos X del polvo de Fe<sub>5</sub>Mg molido 16h en el que se aprecia periclase y wustita en una cantidad del 6% y un óxido complejo de Fe y Mg en un 1% aproximadamente.

En la figura 8 se puede apreciar que, tras la degradación, la evolución de los óxidos es exponencial, ya que en dos semanas hay en la muestra más de un 50% en masa de óxidos e hidróxidos, por lo que hay una enorme diferencia con el polvo de Fe degradado y se puede concluir que se ha conseguido aumentar enormemente la velocidad de degradación, tal como se pretendía en un principio.



**Figura 8.** Rayos X del polvo de Fe<sub>5</sub>Mg molido 16h y degradado 14 días en el que se aprecia el mismo óxido complejo de Fe y Mg que en la figura 2 pero en este caso de un 35% en masa aproximadamente, junto con un compuesto complejo de hidróxidos en un 25% en masa.

En cuanto a los parámetros de velocidad de degradación y morfología de los óxidos, es un estudio que se sale del margen de este proyecto y para los cuales se han propuesto diferentes estudios complementarios más amplios en el trabajo original.

Es importante destacar que, como se puede apreciar en las gráficas de rayos X, en muchos casos unos óxidos o elementos desaparecen entre los diferentes análisis (puede ser por el margen de error). Debido a que el análisis de los rayos X carece de la precisión que se necesita en este estudio para hacer un buen análisis cuantitativo, se concluye que los resultados de los rayos X no son suficientes y se requiere de algún estudio o tratamiento adicional para realizar un análisis que se pueda contrastar con los resultados obtenidos y así reforzar las futuras hipótesis. Se ha llevado a cabo un análisis y tratamiento de imagen para apoyar estos datos procedentes de los rayos X pero la conclusión ha sido que tras 14 días, no se puede realizar un análisis cuantitativo 100% ya que se carece de los suficientes datos (habría que volver al laboratorio y ha sido imposible debido a la crisis sanitaria).

Tras este altercado, se ha optado por afirmar que, de forma cualitativa, los productos de degradación aumentan con el tiempo de forma considerable, obteniéndose el objetivo de aumentar la velocidad de degradación de forma notable que se indica inicialmente.

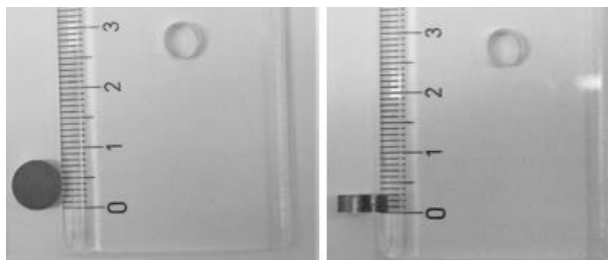
## 2.2 Pastilla SPS *bulk* de polvo Fe<sub>5</sub>Mg sin degradar

El objetivo final del proyecto es pasar del polvo una vez aleado al estado consolidado o *bulk* y estudiar su

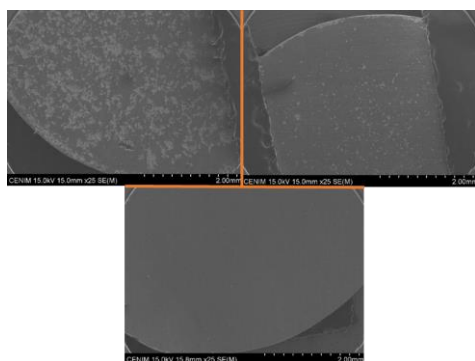


estabilidad inmediatamente tras el proceso para su posterior post-procesado y aplicación industrial.

En la figura 9 se muestra una de las pastillas conseguidas tras 5 procesos con diferentes parámetros de ensayo de la técnica Spark Plasma Sintering (SPS) recogidos en el documento original, en las cuales se aprecia una diferencia en la porosidad dependiendo de las variables de la temperatura y la presión aplicadas (figura 10). Se ha conseguido con éxito consolidar el polvo de  $\text{Fe}_5\text{Mg}$  sin afectar al equilibrio metaestable de la aleación mecánica gracias a la gran velocidad de aplicación térmica y de presión de la técnica.

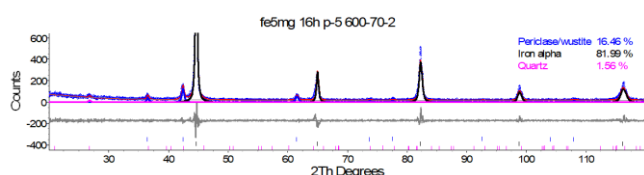


**Figura 9.** Pastilla consolidada del polvo  $\text{Fe}_5\text{Mg}$  tras la técnica de Spark Plasma Sintering (SPS).



**Figura 10.** Pastillas consolidadas del polvo  $\text{Fe}_5\text{Mg}$  tras la técnica de Spark Plasma Sintering (SPS). De la primera (arriba izquierda) a la última (abajo) se han aumentado los parámetros de temperatura y presión, consiguiendo menos porosidad.

Tras estudiar al microscopio electrónico las muestras de SPS, se ha hecho un estudio de rayos X sobre la estabilidad de la composición química (figura 11), obteniéndose resultados muy positivos en los que hay presencia mínima de óxidos (15% aproximadamente) tras los procesos por los que ha pasado la muestra. No ha aumentado la degradación de forma palpable o crítica durante la consolidación del polvo, por lo que esta técnica es elegible para seguir en estudio constante sobre esta aleación.



**Figura 11.** Análisis de rayos X de la pastilla menos porosa conseguida por SPS en la que se aprecia una cantidad pequeña de óxidos básicos.

Como se ve en las figuras 10 y 11, la técnica SPS es muy interesante para controlar la porosidad de la muestra sin alterar su estabilidad y composición, y así poder personalizar las características y parámetros del material antes del postprocesado.

### 3.- CONCLUSIONES.

La función biodegradable del material ha sido mejorada debido a la adición de Mg; se ha mejorado considerablemente la velocidad de degradación del material base (el hierro), la cual era extremadamente lenta. Es una aleación mecánica prometedora para su inserción en el organismo y es un material más sostenible que las prótesis permanentes y su carácter biodegradable lo hace menos abrasivo para el organismo a largo plazo. Así mismo, se ha conseguido satisfactoriamente consolidar en una pieza la aleación que inicialmente estaba en polvo mediante SPS, paso inicial clave para un posterior procesamiento y producción.

Aunque la industrialización de estos materiales es compleja todavía, los materiales base de los que se parte son fáciles de conseguir y económicos. Es necesario encontrar un método de consolidación que siga el esquema del SPS y que sea económico y viable para mecanizar y producir estos materiales a mayor escala y poder aplicarlos al mundo biosanitario, ya que el acceso a esta técnica es muy limitado actualmente.

Se ha demostrado que es posible producir esta aleación mejorando sus propiedades biodegradables y que se puede conformar de manera básica sin que haya una pérdida apreciable de propiedades físicas y químicas.

Es interesante destacar que, tras conocer las limitaciones de este proyecto durante el proceso, se han llegado a proponer estudios específicos que aumenten este campo de conocimiento considerablemente a mayor escala. Todos los estudios propuestos están recogidos en el documento original.

### 4.- REFERENCIAS

Este texto es un resumen destacando los mayores logros del proyecto del mismo título, el cual es la referencia principal.

Las referencias citadas en el presente documento, el cual es un resumen del original, son las siguientes:

- [2] Xie, Takada, Kanetaka, "Development of high performance MgFe alloys as potential biodegradable materials", Elsevier, 2016.
- [4] Moravej, Mantovani, "Biodegradable Metals for Cardiovascular Stent Application: Interests and New Opportunities", MDPI, 2011.
- [7] Huafang Li, Yufeng Zheng, Ling Qin, "Progress of Biodegradable Metals", Progress in Natural Science: Materials International, 2014.

## INFLUENCIA DEL INDENTADOR EN LAS CURVAS CARGA-DESPLAZAMIENTO DEL ENSAYO MINIATURA SMALL PUNCH TEST (SPT)

*Clara Sanz Cardona<sup>1</sup>, David Sánchez Ávila<sup>2</sup>, Fernando Carreño Gorostiaga<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Universidad Politécnica de Madrid, clara.sanz.cardona@alumnos.upm.es

<sup>2</sup>Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM, CSIC), [carreno@cenim.csic.es](mailto:carreno@cenim.csic.es)

**Resumen:** El objetivo de este proyecto es poder extraer, a partir de un Ensayo Miniatura de Punzonado (Small Punch Test, SPT) no estándar, una curva equivalente carga-desplazamiento a un ensayo SPT estándar. Para ello se realizan una serie de ensayos SPT virtuales mediante el programa de elementos finitos COMSOL Multiphysics, de modo que se obtengan diferentes curvas asociadas a dos aceros inoxidables austeníticos 316L. La variable entre esas curvas es el radio de la bola indentadora, el cual tomará diferentes valores. De esta manera, se obtiene un espectro lo suficientemente representativo del comportamiento de estos aceros ante el ensayo SPT bajo distintas geometrías, incluyendo su curva estándar. Posteriormente, se analizan las curvas no estándar resultantes del ensayo para hallar el procedimiento de conversión a curvas estándar. Esto significa que, dado un radio cualquiera de bola indentadora, junto con su curva respectiva de carga-desplazamiento, se podrá predecir la curva completa del caso estándar, o de cualquier otro radio.

**Palabras clave:** Small Punch Test, Ensayo Miniatura de Punzonado, COMSOL Multiphysics

### 1.-INTRODUCCIÓN.

El ensayo Small Punch Test (SPT), denominado en castellano Ensayo Miniatura de Punzonado (EMP), consiste en la aplicación de una carga mediante un punzón de cabeza semiesférica a una chapa o disco de como máximo 10 mm de diámetro y 0,50 mm de espesor [1]. Este ensayo resulta de especial interés, ya que permite conocer características fundamentales utilizando volúmenes de material muy pequeños, de manera que, en muchas ocasiones, puede considerarse como ensayo no destructivo [2].

Aunque desde hace décadas se comenzó empleando un radio de bola indentadora  $r = 1,20$  mm en el ensayo estándar, se pretende establecer  $r = 1,25$  mm como el estándar definitivo, según la normativa pendiente de ser aprobada [3], [4].

El objetivo de este trabajo es elaborar un método de conversión de resultados no estándar a unos resultados que sí lo sean. De esta manera, aquellos estudios realizados según parámetros diferentes de los que se establezcan como normativos podrán ser considerados como tal tras la conversión o, al menos, serán válidos para la comparación de resultados con otros estudios.

En primer lugar, se realizarán una serie de ensayos virtuales SPT a través del software de elementos finitos COMSOL Multiphysics. Posteriormente se analizarán estas curvas para hallar el método de conversión común a todas ellas más adecuado, presentando una fórmula de conversión sencilla y precisa.

### 2.-MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL.

Se trabajará con un acero inoxidable austenítico 316L en dos estados, uno recocido y otro en estado endurecido. De esta manera, el comportamiento

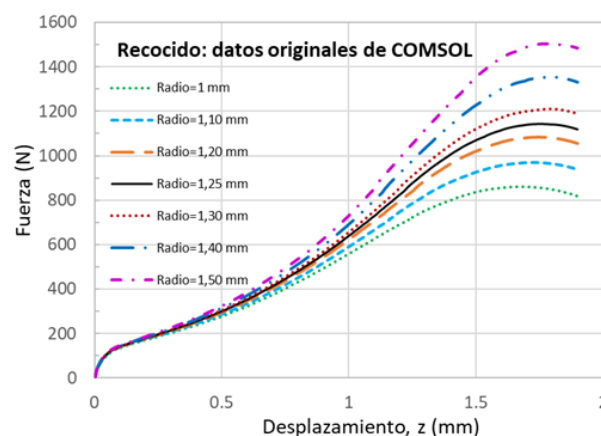
mecánico de muchos otros aceros se situará entre estos dos extremos, facilitando que los resultados sean extrapolables a otros materiales.

En cuanto a las simulaciones virtuales, estas se han realizado a través de COMSOL Multiphysics. La probeta o chapa se diseñó con un radio de 3 mm y una altura de 0,50 mm. Esta probeta se apoyó en un soporte de geometría ideal que formaba un agujero con un radio de 2 mm.

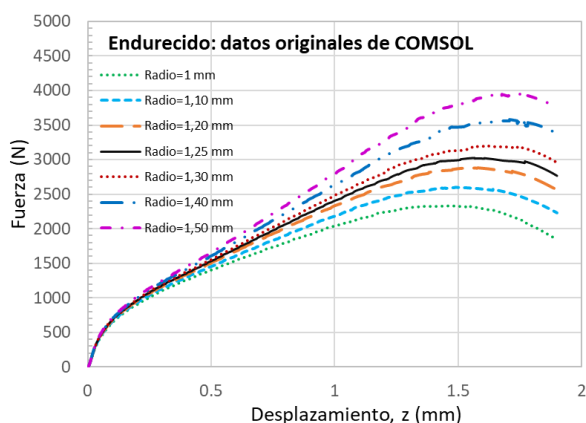
Para el ajuste posterior de la fórmula de conversión, se utilizó la herramienta de optimización Solver de Excel.

### 3.-RESULTADOS.

Las curvas experimentales obtenidas de las simulaciones virtuales para ambos materiales fueron las que se ven en las Figuras 1 y 2.



**Figura 1.** Curvas originales del material recocido resultantes de la simulación en COMSOL.



**Figura 2.** Curvas originales del material endurecido resultantes de la simulación en COMSOL.

#### 4.- PREDICCIÓN DE LAS CURVAS.

##### 4.1.-Fórmula de conversión

En primer lugar, se procedió al ajuste polinómico de las curvas. De esta manera, cada una se haya definida por un polinomio de grado diez con el cual es posible trabajar. A continuación, el objetivo será hallar una fórmula que, aplicada a cada polinomio, éste resulte en uno lo más parecido posible al estándar.

Estudiando las curvas tanto para el material recocido como endurecido, parece conveniente que la corrección para los valores iniciales sea poco acusada, aumentando según aumenta el desplazamiento. Los máximos de las curvas no parecen depender linealmente del desplazamiento, sino en mayor medida. La corrección además tendrá que ser mayor cuanto mayor sea la diferencia (o razón) de radios. Existe además una simetría en cuanto a cargas y radios, de manera que si el radio empleado es mayor que el de referencia, la carga también, y viceversa, siendo menor la carga cuando el radio es menor.

Este comportamiento puede indicar una dependencia del desplazamiento de modo que, cuando este sea cero, la fuerza del ensayo y la fuerza de referencia sean la misma. A su vez, cuando el desplazamiento vaya aumentando, la corrección se acentúa.

Estos requisitos pueden cumplirse si colocamos el término correspondiente al desplazamiento (z) a modo de exponente en nuestra fórmula, de modo que cuando este sea cero, la fuerza del ensayo y la fuerza de referencia efectivamente sean la misma; por el contrario, cuanto mayor sea z la corrección será cada vez más notable.

Tras varias pruebas con diferentes funciones y dependencias relacionando los parámetros de desplazamiento, fuerza del ensayo, radio de ensayo y radio de referencia, se llegó a la conclusión de que la Ec. 1 es la fórmula más sencilla que puede transformar con mayor exactitud los diferentes polinomios en el polinomio de referencia:

$$\frac{F}{F_{ref}} = \left( \frac{R}{R_{ref}} \right)^{a \cdot z^b} \quad (1)$$

donde  $F_{ref}$  es la fuerza de referencia obtenida con el radio de referencia  $R_{ref}$  (1,25 mm) en función del desplazamiento z (en mm), “F” es la fuerza obtenida del ensayo con bola de radio “R” y “a” y “b” son parámetros que debemos determinar.

##### 4.2.-Aproximaciones individuales

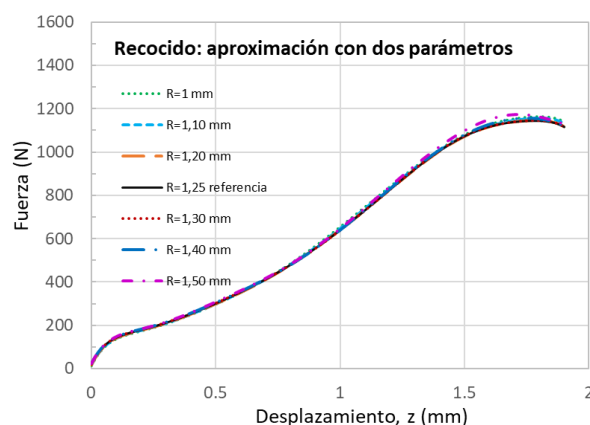
Gracias a la herramienta Solver de Excel se consiguieron los valores de los parámetros “a” y “b” ideales para cada una de las curvas (obteniéndose doce fórmulas de conversión diferentes). De esta manera se comprobó que la Ec 1. era válida y capaz de aproximar todas las curvas a sus respectivas de referencia. Los resultados de estas aproximaciones fueron útiles a nivel individual y para cada caso concreto, pero no es este el propósito final, ya que lo que se deseaba era hallar la manera de obtener unos parámetros “a” y “b” válidos para todas las curvas, o en su defecto una modificación de los mismos. A continuación se estudió la posibilidad de elegir unos únicos parámetros por material, y en último lugar unos únicos parámetros válidos para ambos.

##### 4.3.-Selección de parámetros para cada material

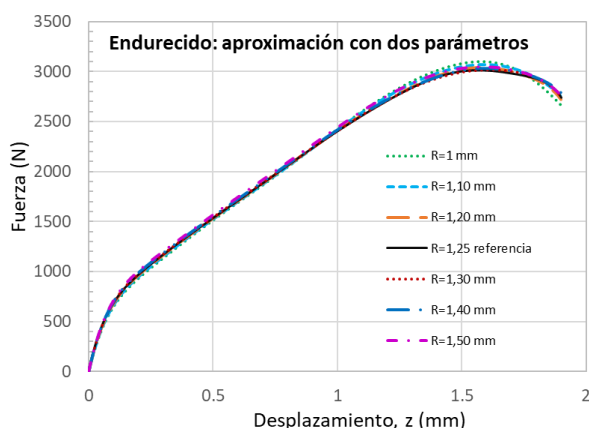
Para seleccionar unos “a” y “b” para cada material se consideraron dos vías, la de mantener estos dos parámetros, inicialmente, y la de añadir un tercer parámetro, después. Ambas se compararon para decidir cuál resultaba más adecuada.

##### 4.3.1.-Dos parámetros

Para hallar un “a” y “b” para cada material se modificó la forma de aplicar Solver, ya que se necesitaba que todas las curvas a la vez se ajustasen a la de referencia. Estas aproximaciones fueron las que se pueden ver en las Figuras 3 y 4, empleando los valores de “a” y “b” reflejados en la Tabla 1 para la Ec 1.



**Figura 3.** Curva completa de la aproximación con dos parámetros (recocido).



**Figura 4.** Curva completa de la aproximación con dos parámetros (endurecido).

**Tabla 1:** Valores de los parámetros “a” y “b” para la aproximación con dos parámetros

Aproximación con dos parámetros

| Parámetro | Recocido    | Endurecido  |
|-----------|-------------|-------------|
| a         | 0,70633155  | 0,770403603 |
| b         | 1,182136646 | 1,204020126 |

El muy buen ajuste obtenido para todas las curvas contrasta con la gran disparidad de valores obtenida de las curvas experimentales mostrada en las Figuras 1 y 2. De hecho, los errores máximos teniendo en cuenta todas las curvas no sobrepasan  $\pm 1,3$  % en el material endurecido y  $\pm 1,5$  % para el material recocido, y éstos son muchísimo menores aún para las curvas centrales. Estos valores de “a” y “b” son ya unos valores adecuados para presentar una única fórmula para cada material. Aun así, se ha considerado interesante valorar si todavía es posible afinar más el resultado considerando la posibilidad de añadir una tercera constante en la fórmula.

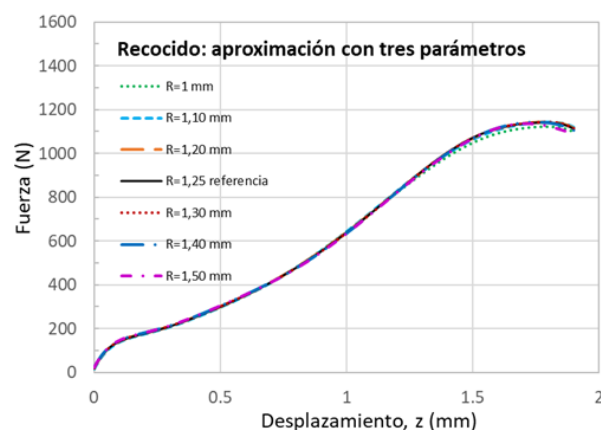
#### 4.3.2.-Tres parámetros

Con el fin de controlar aún más la influencia de las constantes en la Ec 1., se estudió la dependencia de “a” con el radio de la bola indentadora. Es posible hallar esta relación, ya que al haber realizado en un primer momento las aproximaciones individuales se dispone de los valores “ideales” de “a” para cada radio y material. Así pues, se pudo expresar el comportamiento de “a” respecto al radio de la bola con la forma descrita por la Ec. 2, siendo ahora los tres parámetros “n”, “m” y “b”.

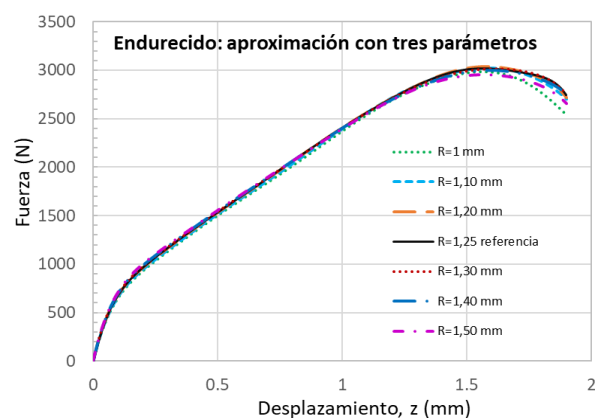
$$a = n + m (R - R_{\text{ref}}) \quad (2)$$

A través de Solver se determinó el valor de estos parámetros, siendo  $n = 0,71423$ ,  $m = 0,22$  y  $b = 1,1795$  para el caso del material en estado recocido y

$n = 0,78208$ ,  $m = 0,28$  y  $b = 1,1621$  para el material en estado endurecido. Estos valores, aplicados a la Ec. 1 para cada curva, resultaron en las aproximaciones de las Figuras 5 y 6.



**Figura 5.** Curva completa de la aproximación con tres parámetros (recocido).



**Figura 6.** Curva completa de la aproximación con tres parámetros (endurecido).

Las aproximaciones en la Figura 5 resultan satisfactorias, ya que la precisión ha aumentado ligeramente. Los radios extremos siguen teniendo un error pequeño, menor de  $\pm 1,3$  %. Los resultados de la Figura 6, sin embargo no se pudieron cuantificar como igual de precisos, y la mejora no resultó ser notable. Teniendo en cuenta los factores indispensables de sencillez y precisión en la fórmula de conversión, se decidió emplear dos parámetros como se había propuesto en un inicio, ya que la adición de un tercero no solo no mejoraba lo suficiente el ajuste, sino que añadía complejidad a la fórmula.

#### 4.4.-Selección de parámetros finales

Los análisis realizados en los apartados anteriores, tanto individualmente como en grupo de los parámetros “a” y “b” de la Ec. 1 han mostrado que éstos se sitúan en torno a unos valores en una horquilla en la que las predicciones de curvas muestran poca dispersión. Por esto, se realizó una búsqueda manual entre diferentes combinaciones de valores de “a” y “b” basándose en la

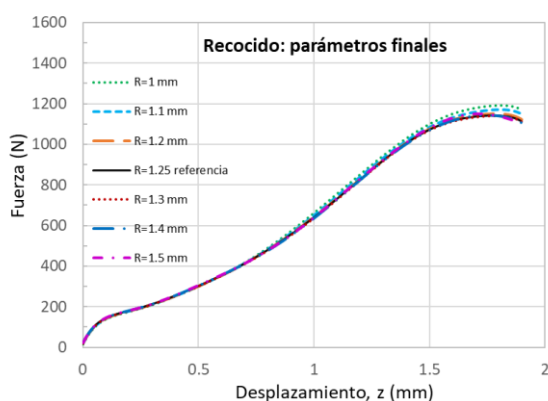


Tabla 1. Así, se probaron combinaciones entre 0,70 y 0,78 para “a” y entre 1,15 y 1,22 para “b”. Entonces se observó el comportamiento de los máximos de todas las curvas al mismo tiempo y especialmente en las curvas centrales, resultando un par de parámetros efectivo y elegante el dado por:

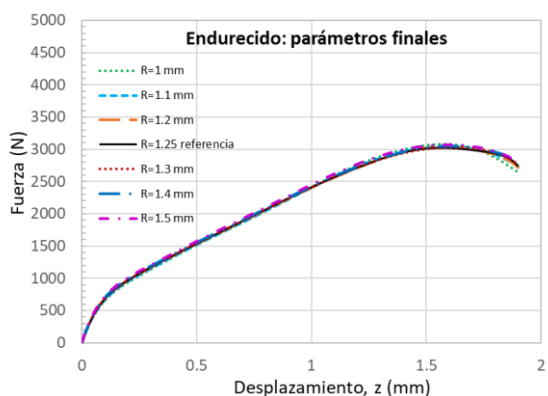
$$a = 0,75$$

$$b = 1,20$$

Las figuras 7 y 8 muestran las aproximaciones con estos parámetros de “a” y “b”, siendo la forma final de la fórmula la expresada por la Ec. 3.



**Figura 7.** Curva completa de la aproximación con los parámetros finales (recocido)



**Figura 8.** Curva completa de la aproximación con los parámetros finales (recocido)

$$\frac{F}{F_{ref}} = \left( \frac{R}{R_{ref}} \right)^{0,75 \cdot z^{1,20}} \quad (3)$$

## 5.- CONCLUSIONES.

Recientemente se está trabajando en una normativa común que abarque y unifique tanto el dispositivo de ensayo como las condiciones, probetas, etc. del ensayo Small Punch Test. Uno de estos aspectos es el radio de la bola indentadora a utilizar en el ensayo; se prevé que la norma establezca como estándar el valor de 1,25 mm.

Surge la necesidad de encontrar un método que permita transformar los resultados obtenidos anteriormente a unos resultados que cumplan con la normativa.

Con este objetivo se hizo un estudio sistemático de la influencia del radio de la bola indentadora en el ensayo SPT empleando el método de elementos finitos a través de COMSOL Multiphysics. Se realizaron simulaciones para siete radios de bola y dos materiales diferentes, obteniendo un total de catorce curvas carga-desplazamiento representativas de ensayos SPT reales. Posteriormente y tras su ajuste polinómico, se procedió a elaborar la fórmula de conversión que llevara a todas las curvas a una de referencia. Tras un análisis de las mismas y numerosas pruebas, se determinó que la Ec. 1 era la que mejores resultados ofrecía. Posteriormente se analizaron los parámetros “a” y “b” para cada curva, para cada material, y para todas las curvas conjuntamente. Incluso se consideró un tercer parámetro con el fin de añadir más precisión. Finalmente se determinó el valor de las constantes “a” y “b”, resultando ser la fórmula de conversión final la Ec. 3. Esta fórmula refleja una gran variedad de situaciones, desde una bola muy pequeña de radio 1 mm hasta una bola máxima de radio 1,50 mm. Además, tiene en consideración desde materiales muy blandos a muy resistentes, con precisiones en los valores más dispares (máximos de carga) dentro de una variación máxima de  $\pm 2$  %. Se ha demostrado pues, que es posible predecir resultados de carga-desplazamiento estándar desde datos no estándar, cumpliendo así con el objetivo de este trabajo.

## 6.- AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Prof. José Ygnacio Pastor Caño, Tutor de la UPM, la revisión del Trabajo Fin de Grado.

## 7.- REFERENCIAS

- [1] J. Autillo, M. A. Contreras, C. Betegón, C. Rodríguez, F.J. Belzunce, «Utilización del ensayo miniatura de punzonamiento (Small Punch Test) en la caracterización mecánica de aceros», Anales de Mecánica de Fractura Vol I, pp 77-78, 2006.
- [2] D. Sánchez-Ávila, R. Barea, E. Martínez, J.R. Blasco, L. Portolés, F. Carreño, «Determination of the instantaneous strain rate during small punch testing of 316 L stainless steel», International Journal of Mechanical Sciences 149, pp 93-100, 2018.
- [3] K. Matocha, R. Hurst, «Small Punch Testing-The Transition from a Code of Practice to a European Testing Standard», Key Engineering Materials Vol 734, pp 3-6, 2017.
- [4] J. Bruchhausen, M. Altstadt, E. Austin, T. Dymacek, P. Holmström, S. Jeffs, S. Lacalle, R. Lancaster, R. Matocha, K. Petzova, «European standard on small punch testing of metallic materials», Ubiquity Proceedings 1(S1), pp 1-6, 2018.

## OPTIMIZACIÓN DE SISTEMA DE CRECIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES

**Hugo Gómez Torres<sup>1</sup>, Pedro Hidalgo Alcalde<sup>2</sup>, Ana Isabel Cremades Rodríguez<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Graduado en Ingeniería de Materiales por la Universidad Complutense de Madrid, [hgomez01@ucm.es](mailto:hgomez01@ucm.es)

<sup>2</sup>Departamento de Física de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid.

**Resumen:** En el presente trabajo se realiza una optimización del sistema de enfriamiento para distintos procesos de laboratorio. Para ello se utilizarán dispositivos Peltier. El efecto Peltier consiste en la conversión de una diferencia de potencial en una diferencia de temperatura. El trabajo se basará en el uso de este dispositivo como “holder” en un microscopio electrónico de barrido (SEM) y como sustrato frío en un sistema de crecimiento por pulverización catódica. De esta manera se espera conseguir condiciones en las cuales la temperatura sea lo suficientemente baja para estos dos procesos de laboratorio. Para caracterizar las propiedades de los recubrimientos creados utilizaremos el microscopio electrónico de barrido (SEM) y la espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS) para conocer la composición química, y la espectroscopía de absorción para conocer la respuesta óptica del material a la radiación.

**Palabras clave:** dispositivo termoelectrico, célula Peltier, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de absorción.

### 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los módulos termoelectricos Peltier se basan en el efecto Peltier [1] para generar una diferencia de temperatura a partir de una corriente que circula por una unión bimetalica. Estos sistemas aplicados al enfriamiento se han desarrollado de forma profusa en los últimos años para aplicaciones a grandes escalas en el campo de la energía. El aumento de la demanda de electricidad, junto con la subida de precio de los combustibles fósiles y la preocupación con la contaminación del medio ambiente ha hecho plantearse nuevas fuentes de electricidad como la energía solar [1].

A menores escalas, como la de un laboratorio de investigación, la utilización de estos módulos también reporta importantes beneficios ya que ocupan poco espacio, no tienen partes móviles y son sistemas baratos y de fácil control.

El objetivo general de este Trabajo de Fin de Grado es aplicar los conocimientos obtenidos en el Grado de Ingeniería de Materiales a un caso práctico de utilidad en el laboratorio de Investigación del Grupo FINE-UCM.

El primer objetivo específico de este trabajo es instalar un sistema de enfriamiento termoelectrico con células Peltier en el sistema de crecimiento por sputtering en el laboratorio. El enfriamiento del sustrato utilizado para realizar depósitos de láminas delgadas nos permitirá variar su morfología e incluso llegar a obtener nanoestructuras si se limita suficientemente la difusión sobre la superficie de crecimiento. El segundo objetivo específico es la sustitución del sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido y gas utilizado para enfriar los microscopios SEM, estimando el ahorro obtenido.

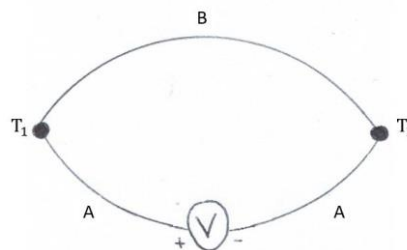
### 2. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO BASADO EN CELULA PELTIER

El fenómeno de la termoelectricidad fue observado por Thomas Johann Seebeck en 1821, un científico alemán de principios del siglo XIX. Seebeck descubrió que si los dos polos de un circuito eléctrico con uniones bimetalicas o termopares estaban a diferentes temperaturas, la aguja de una brújula se desviaba. Esto sucedía porque se generaba una corriente eléctrica que producía un campo magnético. En 1834, el físico francés Jean Peltier descubrió de manera independiente el fenómeno inverso al que descubrió Seebeck. En 1851, Lord Kelvin (William Thomson) descubrió el menos conocidos de los efectos termoelectricos, el llamado efecto Thomson, logrando demostrar además que el efecto Seebeck, el Peltier y el Thomson están relacionados por las ecuaciones de Kelvin o Thomson.

El efecto Peltier consiste en la conversión de una corriente eléctrica en una diferencia de temperaturas en los termopares. En la Figura 1 vemos un esquema del fenómeno. Tenemos dos materiales unidos formando un circuito, al hacer pasar una corriente por el circuito se genera una diferencia de temperatura entre las uniones de forma que:

$$\dot{Q} = \Pi_{AB} * I \quad (1)$$

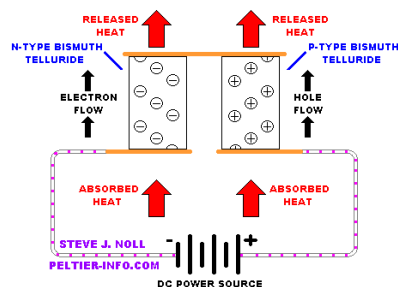
Donde  $\dot{Q}$  = Potencia generada o absorbida por la célula Peltier (W),  $\Pi_{AB}$  = Coeficiente Peltier entre dos materiales (V) e  $I$  = Intensidad de corriente (A).



**Figura 1.** Esquema de efecto Peltier

De los termopares metálicos utilizados inicialmente se ha pasado a la utilización de semiconductores

combinando en una sola célula termoeléctrica materiales (de tipo n y p) dispuestos alternativamente y conectados en serie mediante uniones metálicas que están en contacto con la cara fría y la caliente, como se observa esquemáticamente en la Figura 2. Sobre las uniones metálicas se coloca un material que sea aislante eléctrico, de esta manera los electrones solo fluyen por las uniones metálicas. Este material, sin embargo, debe ser buen conductor térmico para que el calor se transmita eficientemente.



**Figura 2.** Esquema de la corriente generada al aplicar un voltaje entre los dos tipos de semiconductores.

Fuente: [www.peltier-info.com](http://www.peltier-info.com) ©2003 Steve J. Noll

Para seleccionar las células adecuadas hay que tener en cuenta varios parámetros de operación de estas. El primer parámetro que debemos tener en cuenta es la diferencia de temperatura que alcanza la célula, así como el rango de temperaturas para el que su eficiencia es mayor. La mayoría de ellas alcanzan una diferencia de temperatura de unos 75 K, y partiremos de temperaturas alrededor de la temperatura ambiente.

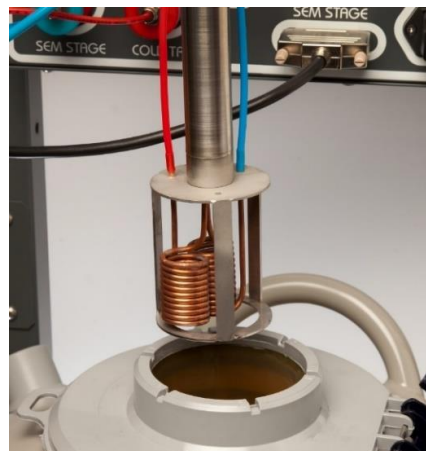
### 3. AHORRO EN LA IMPLEMENTACIÓN DE UNA CÉLULA PELTIER COMO PORTAMUESTRAS DE ENFRIAMIENTO EN UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

Actualmente en el laboratorio del grupo FINE-UCM se utiliza un sistema de portamuestras de enfriamiento mediante gas asistido por nitrógeno líquido para los microscopios electrónicos de barrido, que permiten realizar distintas medidas a baja temperatura. Aunque es un sistema efectivo que consigue alcanzar bajas temperaturas, alrededor de 100K, el problema reside en el alto consumo de nitrógeno tanto líquido como gas, que implica un gasto elevado.

Antes de comenzar a enfriar se hace pasar gas nitrógeno a través de los conductos del portamuestras, de esta manera se consigue arrastrar cualquier molécula que haya dentro de los tubos evitando que quede vapor de agua. Si hubiese vapor de agua podría congelarse y atascar el circuito al hacer pasar el gas de nitrógeno frío. Una vez que el sistema ha operado a baja temperatura, se deja que alcance la temperatura ambiente, mediante el funcionamiento de resistencias.

Para hacer una estimación del coste de este sistema de enfriamiento al año, tendremos en cuenta los gastos asociados al uso anual de gas nitrógeno del grupo FINE-UCM. No tendremos en cuenta el gasto eléctrico de las células ya que es pequeño y comparable o menor que el consumo del controlador de temperatura que se usa con

el sistema de refrigeración por gas. Para el sistema de enfriamiento Peltier tendremos en cuenta el precio de adquisición únicamente, incluyendo 3 células que podrían funcionar en serie.



**Figura 3.** Conductos en forma de espiral que están sumergidos en nitrógeno líquido. Fuente: [www.quorumtech.com](http://www.quorumtech.com)

El sistema consiste en una botella de nitrógeno gas, que se conecta a un dewar (recipiente usado para almacenar líquidos criogénicos). El gas circula dentro del dewar por una espiral metálica que está sumergida en nitrógeno líquido (77K), similar a la de la Figura 3. Ese nitrógeno líquido se va perdiendo por evaporando y hay que rellenar el dewar repetidamente. El gas que ha sido enfriado al circular por el dewar pasa por conductos de teflón hacia el interior de la cámara del SEM y circula por una espiral interior del portamuestras de enfriamiento que es de cobre.

**Tabla 1.** Gastos del servicio anual de nitrógeno gas y nitrógeno gas y nitrógeno líquido frente al sistema por célula Peltier.

| Servicio                             | Precio (€)     |
|--------------------------------------|----------------|
| 9,4 m <sup>3</sup> gas nitrógeno     | 248,06         |
| Trazabilidad de envases por botella  | 1,45           |
| Servicio de almacén                  | 55,29          |
| Tasas de medio ambiente/             | 0,83           |
| Servicio de seguridad                | 0,98           |
| <b>Total por botella</b>             | <b>306,61</b>  |
| <b>Total por 12 botellas anuales</b> | <b>3679,32</b> |
| Alquiler 3 botellas de gas nitrógeno | 862,35         |
| Gasto nitrógeno líquido anual        | 597,58         |
| <b>Total anual</b>                   | <b>6001,60</b> |
| 3 células Peltier                    | 85,47          |
| Controlador                          | 327,65         |
| <b>Total anual</b>                   | <b>413,12</b>  |

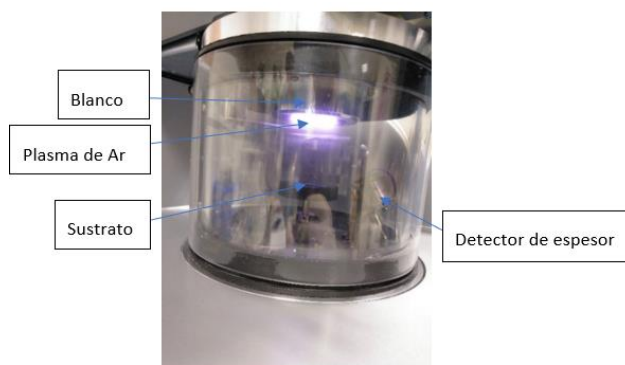
Utilizando células Peltier en lugar del sistema actual basado en el enfriamiento con nitrógeno líquido nos ahorraríamos unos 6000 € al año, teniendo que adquirir el sistema termoeléctrico por unos 400 €. Los gastos en el enfriamiento con nitrógeno son constantes todos los meses. Sin embargo, en el caso de las células Peltier, necesitamos hacer una gran inversión al comienzo, pero no genera más gastos los siguientes meses. Los gastos corresponden solo a las células y al controlador y

aunque no se llegue a alcanzar una temperatura de 100K como con el sistema de enfriamiento actual sería razonable estimar que se alcanzarían con tres células al menos unos 150 K. El ahorro compensa con creces la sustitución o al menos el uso regular del sistema termoeléctrico Peltier.

#### 4. IMPLEMENTACIÓN DE UNA CÉLULA PELTIER COMO PORTAMUESTRAS DE ENFRIAMIENTO DE UN SISTEMA DE CRECIMIENTO DE LÁMINA DELGADA POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA

##### 4.1. Técnica de crecimiento

La pulverización catódica con plasma de argón o sputtering es una técnica de depósito físico en fase vapor (PVD). En su configuración más simple, se aplica una diferencia de potencial entre el cabezal que contiene el blanco y el sustrato, mientras que se introduce una cierta presión de Argón en la cámara creándose un plasma en la zona entre blanco y sustrato debido a la ionización de Ar. En esta técnica el blanco es bombardeado por iones  $\text{Ar}^+$  muy energéticos generados en el plasma, haciendo que los átomos del blanco salgan despedidos del mismo. Estos átomos se difunden y son condensados en un sustrato en forma de película delgada. También se emiten electrones secundarios de la superficie del blanco como resultado del bombardeo iónico. Estos electrones juegan un rol importante en mantener el plasma.



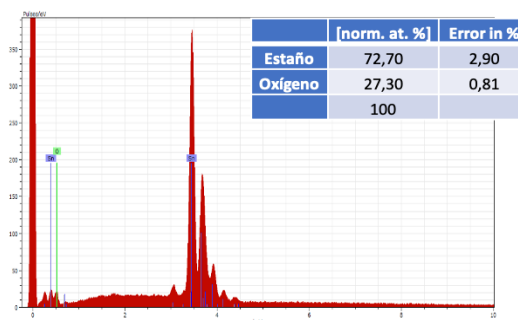
**Figura 4.** Cámara en la que se realiza el sputtering.

##### 4.2. Técnicas de caracterización empleadas

Para conocer las propiedades morfológicas y composición de los recubrimientos de Sn se emplea un SEM y la técnica asociada de EDX. El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que a través de interacciones entre los electrones del haz y la muestra bajo estudio es capaz de producir imágenes de alta resolución. La técnica EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) es una técnica usada para conocer la composición química de una muestra. Esta técnica suele estar integrada en los microscopios SEM ya que usa los rayos X generados por el haz de electrones incidente. Además, se ha empleado la espectroscopía de absorción para conocer las propiedades ópticas de la lámina depositada. En esta técnica se mide la absorción de la muestra en función de la energía de los fotones incidentes.

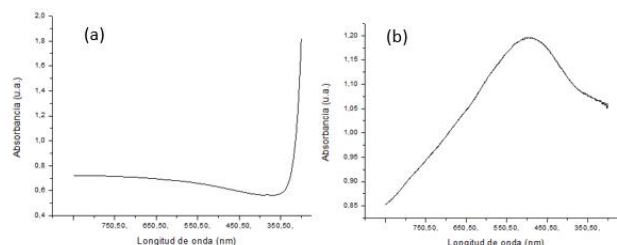
##### 4.3. Resultados experimentales y discusión

Para la preparación de las muestras se ha utilizado un blanco de Sn. Con el objetivo de asegurarnos que el blanco, que ha venido siendo utilizado en la cámara de sputtering, no contiene impurezas por encima del límite de detección de la técnica de EDS, lo caracterizamos previamente utilizando un microscopio SEM, que tiene integrada la técnica EDX. En la Figura 5 se observa que el blanco está parcialmente oxidado. Normalmente esto no es un problema ya que en la primera etapa de creación del plasma se opera con una máscara y se limpia el blanco. Las primeras capas del blanco se erosionan hasta que se retira la máscara o shutter y se procede al depósito sobre el sustrato.



**Figura 5.** Composición química de la superficie de Sn.

El recubrimiento de Sn se oxida con cierta facilidad formándose primero el  $\text{SnO}$  que continúa oxidándose hasta alcanzar el óxido más estable,  $\text{SnO}_2$ . Los espectros de absorción son útiles.



**Figura 6.** Espectro de absorción del depósito de Sn (a) y del Sn oxidado.

En la Figura 6 (a) vemos el espectro de absorción de un depósito de Sn recién realizado y evitando en todo momento su oxidación. Al ser una muestra metálica se ve una absorción muy pequeña en el rango del visible. Es bien conocido que los metales no tienen banda de energía prohibida y no absorben en el visible. La absorción sube lentamente hacia el infrarrojo, donde suele haber absorción por electrones libres, y sube bruscamente hacia el ultravioleta porque es donde se encuentra el plasmón superficial del Sn. El valor de la energía del plasmón superficial ( $\omega_p$ ) del Sn masivo está entre 8.25 y 9.20 eV [2]. En nuestro caso al sacar nuestra muestra de la cámara de crecimiento y dado que era una lámina delgada con un espesor de 5 nm, se comienza a oxidar transcurrido un cierto tiempo. Esto hace que el plasmón superficial se desplace a mayores longitudes de onda, hacia el ultravioleta cercano.

Para ver la evolución de la oxidación parcial del depósito se ha realizado el mismo espectro de absorción



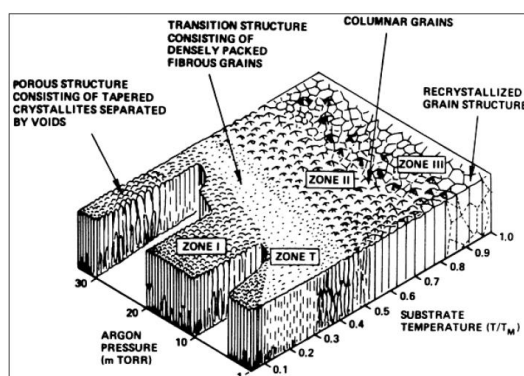
sobre una muestra que ha estado en contacto con el aire durante dos semanas después de su depósito, oxidándose de forma natural. Observamos como el pico de absorción se ha desplazado a valores de longitudes de onda en el visible, Figura 6 (b). Las pequeñas partículas de Sn han sido oxidadas y rodeadas de  $\text{SnO}_x$ . Para calcular la energía de resonancia del plasmón superficial utilizamos la aproximación [2]:

$$\omega_{\text{isp}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_{\text{inter}} + 2\epsilon_{\text{host}}}} \quad (2)$$

Teniendo en cuenta que  $\omega_p$  del Sn tiene valores entre 8.25 y 9.20 eV y suponiendo que estas partículas tienen una  $\epsilon_{\text{inter}}$  (constante dieléctrica) de 1 y el óxido que lo rodea tiene valores entre 3.2 (SnO) y 5.5 ( $\text{SnO}_2$ ) obtenemos unos valores de  $\omega_{\text{isp}}$  entre 2.38 y 3.03 eV. La absorción del espectro está en unos 500 nm, es decir, 2,5 eV, por lo que esta suposición en la que hay oxidación parcial de la lámina es consistente con los datos experimentales.

#### 4.4. Simulación de deposición a diferentes temperaturas

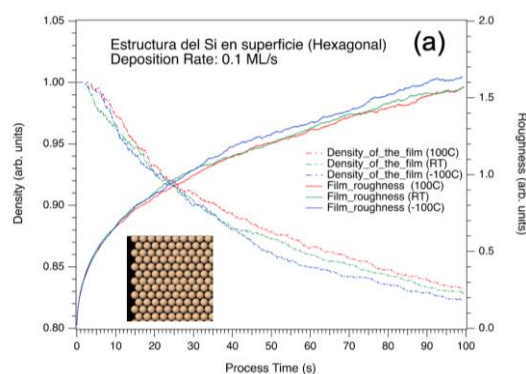
Para conocer el efecto que tendrá el enfriamiento del sustrato con la célula Peltier utilizamos el modelo de zonas de Thornton [3], en el cual vemos cómo será la morfología del sustrato en función del ratio  $T_S/T_M$ , donde  $T_S$  es la temperatura del sustrato y  $T_M$  es la temperatura de fusión del material depositado.



**Figura 7.** Modelo de zonas de Thornton. Fuente: Thornton, J (1974) [3]

Este control en la morfología con la temperatura permite la aplicación de los recubrimientos en distintos dispositivos que necesitan características diferentes. Se queremos utilizar el recubrimiento para hacer un contacto transparente para un sensor de gases necesitamos una estructura más porosa, para que los gases puedan penetrar por la estructura. Sin embargo, si queremos crecer multicapas es más conveniente una estructura más plana, con menos rugosidad.

En la Figura 8 vemos los resultados obtenidos de la simulación. La figura representa la densidad (derecha) y la rugosidad (izquierda) de la lámina depositada a tres temperaturas distintas. Debemos saber que la rugosidad y la densidad varían de forma inversa, cuanto menor sea la rugosidad, la densidad será mayor.



**Figura 8.** Densidad y rugosidad de la lámina a diferentes temperaturas. Inset: Sustrato hexagonal sobre el que se ha realizado el depósito.

En la simulación vemos que cuando la temperatura es alta (373,15 K) la densidad de la lámina es alta y la rugosidad es baja. Tenemos una muestra muy plana. A temperaturas más bajas 173,15 K), temperaturas que podemos alcanzar con células Peltier, vemos que la rugosidad es mucho mayor.

El inset representa el sustrato hexagonal de silicio (corresponde a una orientación (111) cristalina) sobre el que se ha realizado el depósito. Se realizaron los mismos estudios sobre un sustrato cúbico (corresponde a una orientación (100)) pero los resultados no fueron tan concluyentes, por tanto, la orientación del sustrato también es importante.

## 5. CONCLUSIONES

Se ha comprobado como los costes en el enfriamiento de los microscopios SEM disminuyen drásticamente al usar célula Peltier. Además, se trata de un sistema más simple y con una alta precisión de la temperatura, aunque de menor rango de enfriamiento.

Se han realizado depósitos de Sn por sputtering a temperatura ambiente, caracterizando su morfología, composición y absorción óptica, que varían debido al proceso de oxidación que sufren las muestras al exponerse al ambiente. Mediante una simulación comprobamos como podemos controlar la morfología del recubrimiento en función de la temperatura que podríamos alcanzar con la célula Peltier.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Najafi, H., & Woodbury, K. A. "Optimization of a cooling system based on Peltier effect for photovoltaic cells", Solar Energy, 91, 152–160. 2013.
- [2] Kjeldsen MM, Hansen JL, Pedersen TG, Larsen AN. "Tuning the plasmon resonance of metallic tin nanocrystals in si-based materials", Applied physics a: materials science & processing, 2010;100(1):31-37.
- [3] Thornton, J., "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coating", J. Vac. Sci. Technol., Vol. 11, (1974) 666-670.

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

Sara Gutiérrez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, [sargg98@gmail.com](mailto: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  $1.38065 \times 10^{-23}$  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 <sup>2</sup> )   | 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 <sup>3</sup> ) | 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.

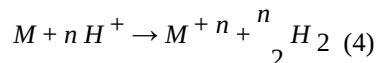
##### B. Corrosión electroquímica

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 ( $\phi$ ) en un electrodo y el potencial de corrosión ( $\phi_{corr}$ ) 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

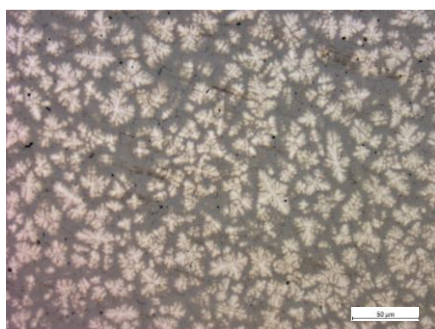


Figura 1. Microestructura HEA1

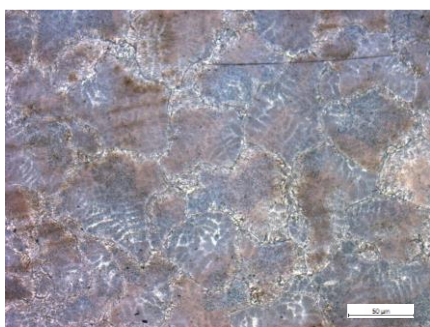


Figura 2. Microestructura HEA5

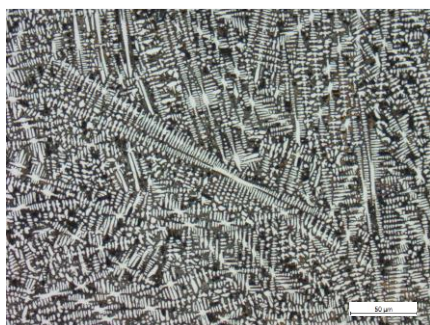


Figura 3. Microestructura HEA6

### Velocidad de corrosión

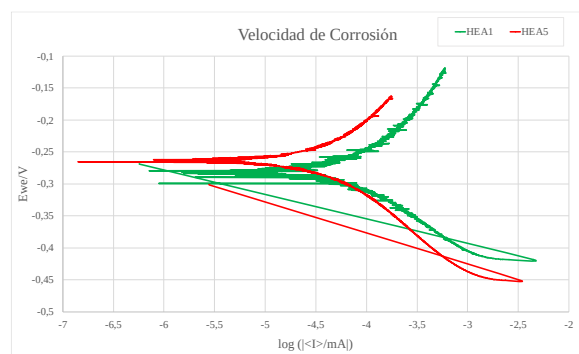


Figura 4. Gráfica comparativa Vcorr.

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

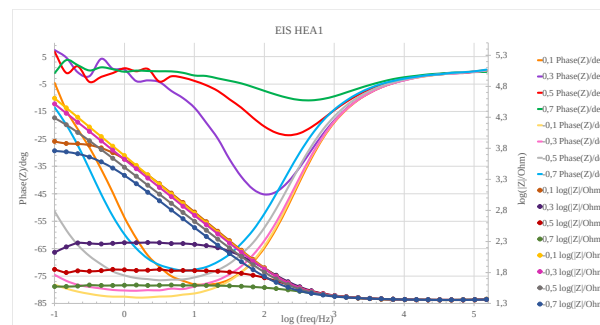


Figura 5. Gráfica EIS de HEA1

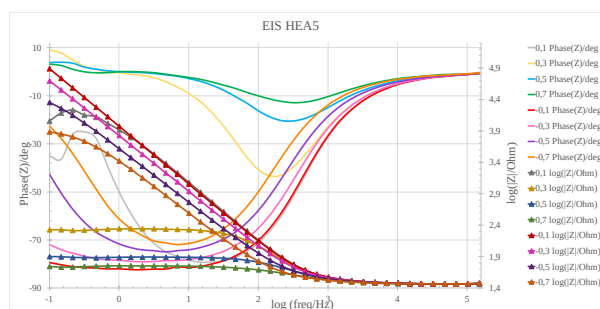


Figura 6. Gráfica EIS de HEA5

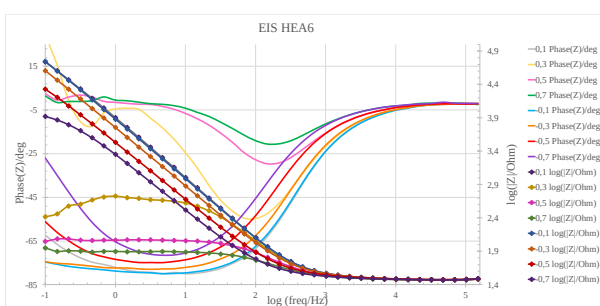
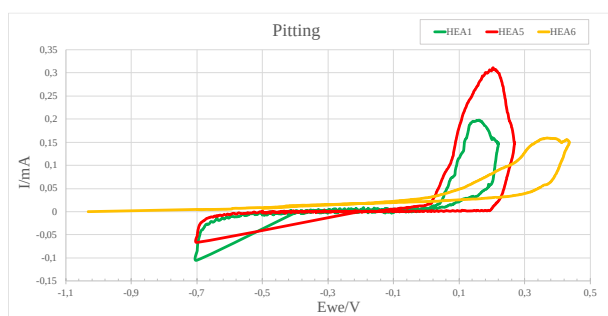


Figura 7. Gráfica EIS de HEA6

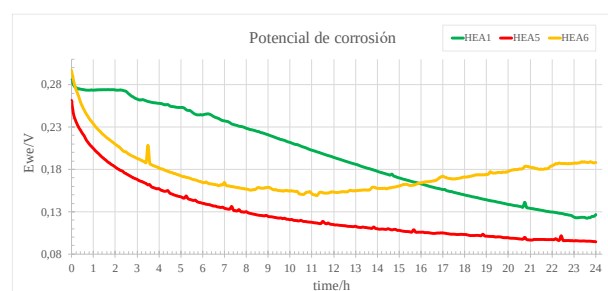


### Potencial de Pitting



**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.

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

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

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

<sup>2</sup>Centro y dirección 2

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

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

## 1. EXTENSIÓN.

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

## 2. FORMATO GENERAL.

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

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

## 3. TÍTULO.

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

## 4.- AUTORES.

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

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

## 5.- RESUMEN.

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

## 6.- ENCABEZADOS.

Los encabezamientos de los distintos apartados se mecanografiarán en mayúsculas y en negrita y serán numerados correlativamente. Los subencabezados, en su caso, deberán ir en minúsculas y subrayados.

## 7.- ECUACIONES Y FÓRMULAS.

Se recomienda mecanografiar las fórmulas dejando una línea en blanco antes y después de las mismas y consignando su número de referencia entre paréntesis en el margen derecho.

## 8.- FIGURAS Y TABLAS.

Las figuras aparecerán insertadas en el lugar del texto que les corresponda.

Como norma general, las tablas y figuras deberán ocupar el ancho de columna, aunque en caso necesario pueden prepararse para abarcar el ancho de hoja. Las figuras, a las que se hará referencia en el texto, aparecerán numeradas correlativamente y con un pie de figura que tendrá la estructura que se muestra en el siguiente ejemplo:

**Figura 1.** Sección longitudinal del pliegue 2 A. Pliegue en la parte interna del codo. 2,4x.

Las tablas tendrán el mismo tipo de letra que el texto, anteponiendo a cada tabla el número y título correspondiente en la forma que se indica:

**Tabla 1.** Composición química de los aceros.

## 9.- REFERENCIAS

Se citarán en el texto con el número correspondiente entre corchetes: [1]. Aparecerán agrupadas en la última sección. Las referencias se numerarán correlativamente en el orden que aparecen en el texto, con la forma siguiente:

[1] Kamdar, M. H., “Embrittlement by Liquid and Solid Metals”, Ed. The Metallurgical Society, 1984.

# SCIENTIFIC JOURNAL "MATERIAL-ES" GUIDELINES FOR PRESENTATION

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

1 Group and address 1, antper@unizere.es

2 Group and address 2

**Summary:** In the following text are described the guidelines for presenting complete works. (*The format in which this text is presented, serves as an orientation of the work structure*). Failure to comply these guidelines may involve the exclusion of the work from the magazine.

**Keywords:** keywords that characterize the article content separated by commas.

## 1. EXTENSION.

Full papers of up to 4 pages (maximum) including all sections will be accepted, according format to these rules. For a correct processing, the resulting file size must be less than 10 MB.

## 2. GENERAL FORMAT.

The margins will be 2 cm in all cases (upper, lower, right and left). The text must be adjusted to 2 columns (except the Title, Authors and Summary), with 1 cm. spacing between columns. Simple spacing will be used between lines of text leaving a blank line between paragraphs (without bleed), as well as between the heading of each section and the text.

Main text formatted in Times New Roman font size 10.

## 3. TITLE.

At the top of the first sheet, centered without leaving space. Times New Roman font size 12, caps and **bold**.

## 4. AUTHORS.

The name of the authors will be centered below the title, leaving a blank line. Times New Roman font size 11 **bold, italics and lowercase**. The name of the author presenting the work should be underlined, and membership in different groups will be indicated by a superscript after the name.

After a blank line, the authors affiliation will be indicated. The rapporteur's e-mail address must be included. Each center's address, if so, will be included in a different line, Times New Roman font size 11.

## 5. SUMMARY.

It will not exceed 150 words in the English version. It will be placed below the authors after 4 blank lines. The main text in double column will begin after the keywords and two blank lines.

## 6. HEADINGS.

Different sections headings will be typed in **CAPITAL LETTERS, BOLD** and will be numbered correlatively. Subheadings, if applicable, should be lowercase and underlined.

## 7. EQUATIONS AND FORMULAS.

It is recommended to type the formulas leaving a blank line before and after them and entering their reference number in parentheses in the right margin.

## 8. FIGURES AND TABLES.

The figures will appear inserted in the corresponding place of the text.

As a general rule, tables and figures should occupy the column width, although if necessary they can be prepared to cover all the sheet width. The figures, to which reference will be made in the text, will appear numbered correlatively and with a figure foot that will have the structure shown in the following example:

**Figure 1.** Longitudinal section of the fold 2 A. Fold in the inner elbow side. 2,4x.

The tables will have the same format as the text, placing the corresponding number and title before each table as shown:

**Table 1.** Chemical composition of steels.

## 9. REFERENCES.

They will be cited in the text with the corresponding number in brackets: [1]. They will be presented grouped in the last section. The references will be numbered correlatively in the order they appear in the text, with the following form:

[1] Kamdar, M. H., "Embrittlement by Liquid and Solid Metals", Ed. The Metallurgical Society, 1984.