



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**“Síntesis y caracterización de carburos de tántalo
y la relación de su microestructura con la dureza”**

Tesis que presenta

Adriana Vázquez Pelayo

Para obtener el grado de

Maestra en Nanociencias y Materiales

Director de tesis

Dr. Miguel Ávalos Borja

San Luis Potosí, S.L.P., junio 2020



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis y caracterización de carburos de tántalo y la relación de su microestructura con la dureza**” presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Adriana Vázquez Pelayo** y aprobada el **18 de junio de 2020** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Miguel Ávalos Borja

Director de la tesis

Dr. Horacio Flores Zúñiga

Miembro del Comité Tutorial

Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez

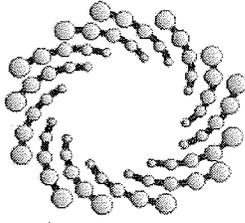
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Miguel Ávalos Borja.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 636013) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

Fotografía

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 057 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 19 días del mes de junio del año 2020, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Miguel Avalos Borja	Presidente	IPICYT
Dr. Horacio Flores Zúñiga	Secretario	IPICYT
Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Adriana Vázquez Pelayo

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis y caracterización de carburos de tántalo y la relación de su microestructura con la dureza

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Miguel Avalos Borja

El Jurado, después de deliberar, determinó

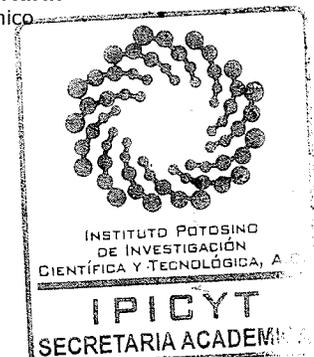
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 11:40 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 19 días del mes de junio de 2020.


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Dedicada a las personas que más amo... mis padres.

Agradecimientos

A mis papás, Alicia y Alberto, por el incondicional apoyo y amor que me han brindado, por ser mis pilares, mi inspiración, mi ejemplo a seguir, por permitirme cumplir mis sueños y sobre todo por creer en mí y estar siempre a mi lado.

A mi hermana Alex por apoyarme, escucharme y siempre estar al pendiente de mí.

A mis abuelas, por siempre brindarme cariño y amor, por preocuparse por mí.

A mi abuelo Memo, mi estrella en el cielo, que ha sido mi fuente de inspiración, mi motivo para seguir adelante y cumplir mis sueños.

A Johnny, por entenderme y apoyarme en cada etapa de este trabajo, por escucharme e impulsarme a seguir adelante, gracias por su admiración, amor y sobre todo por creer en mí.

A mi director de tesis Dr. Miguel Avalos Borja por darme la oportunidad de realizar este proyecto y formar parte de su equipo de trabajo, por compartirme sus conocimientos, enseñanzas y aconsejarme.

Al Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez, por transmitirme sus conocimientos, por sus enseñanzas y consejos, por asesorarme y enseñarme las técnicas de laboratorio.

Al Dr. Horacio Flores Zúñiga, por los interesantes aportes que brindó al trabajo.

Al LINAN-IPICyT por las facilidades prestadas y el acceso a los laboratorios para la caracterización de los materiales.

Al Dr. Héctor Silva Pereyra por su valioso apoyo en el análisis por microscopía electrónica de transmisión.

A mi amiga Caro, por apoyarme y aconsejarme en el análisis por microscopía electrónica de transmisión.

A mis amigos en especial a Anakaren, Lupita, Erick e Ingmar, así como mis compañeros de maestría, por aconsejarme y por todos los momentos divertidos que pasamos.

Al CONACYT por la beca otorgada (No. 636013) durante este trabajo de investigación.

Al proyecto CONACYT FC 2015-2-947 por el apoyo financiero para la realización de esta investigación.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Contenido	vii
Lista de tablas	viii
Lista de figuras	x
Abreviaturas	xii
Resumen	xiii
Abstract	xiv
1. INTRODUCCIÓN.	1
2. MARCO TEÓRICO.	3
2.1 Materiales duros, superduros y ultraduros.	3
2.2 Síntesis mecanoquímica.	6
2.2.1 Molino planetario de bolas.	8
2.2.2 Molino vibratorio de bolas.	9
2.3 Arco eléctrico.	10
2.4 Materia prima.	11
2.4.1 Tántalo.	11
2.4.2 Tungsteno.	11
2.4.3 Grafito.	12
2.5 Carburos.	13
2.5.1 Carburo de Tántalo.	14
2.5.2 Carburo de tungsteno.	15
2.6 Técnicas de caracterización.	16
2.6.1 Difracción de Rayos X (XRD).	16

2.6.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	17
2.6.3	Energía de dispersión de rayos X (EDS).	18
2.6.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	20
3.	ANTECEDENTES.	22
3.1	Métodos de síntesis del TaC.	22
4.	JUSTIFICACIÓN.	23
5.	HIPÓTESIS.	24
6.	OBJETIVOS.	24
6.1	Objetivo general.	24
6.2	Objetivos específicos.	24
7.	METODOLOGÍA.	25
7.1	Selección de los materiales.	25
7.2	Síntesis de los materiales por molienda mecánica.	26
7.3	Difracción de rayos X (XRD).	27
7.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	28
7.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	28
7.6	Arco eléctrico.	29
7.7	Medición de dureza Vickers.	30
8.	RESULTADOS.	31
8.1	TaC sintetizado por molino planetario de bolas (Muestra 1).	31
8.1.1	Difracción de Rayos X.	31
8.1.2	Refinamiento Rietveld.	32
8.1.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	34
8.1.4	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	36
8.1.5	Síntesis por arco eléctrico.	44

8.1.6 Dureza Vickers.	45
8.2 TaC sintetizado por molino vibratorio de bolas (Muestra 2).	47
8.2.1 Difracción de Rayos X.	47
8.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.	48
8.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	55
8.2.4 Síntesis por arco eléctrico.	60
8.2.5 Dureza Vickers.	61
9. CONCLUSIONES.	64
10. PERSPECTIVAS.	65
11. REFERENCIAS.	66

Lista de tablas

Tabla 1. Clasificación de los materiales duros de acuerdo a su dureza Vickers.	5
Tabla 2. Elementos de la tabla periódica que forman carburos intersticiales.	13
Tabla 3. Tipos de estructuras cristalinas del carburo de tántalo.	15
Tabla 4. Tipos de estructuras cristalinas del WC.	15
Tabla 5. Condiciones de MM molino planetario de bolas.	26
Tabla 6. Condiciones de MM molino vibratorio de bolas.	26
Tabla 7. Tamaño de cristalito.	32
Tabla 8. Análisis semicuantitativo completo por EDS de la muestra 1.	35
Tabla 9. Análisis semicuantitativo por EDS de la muestra 1.	36
Tabla 10. Análisis semicuantitativo por EDS del tiempo 0.	50
Tabla 11. Análisis semicuantitativo por EDS de la muestra 2 a 180 min.	51
Tabla 12. Análisis semicuantitativo completo por EDS de la muestra 2 a 300 min	53
Tabla 13. Análisis semicuantitativo por EDS de la muestra 2 a 300 min.	54

Lista de figuras

Figura 1. Indentador Vickers.	3
Figura 2. Clasificación de los materiales duros.	4
Figura 3. Molino vibratorio de bolas 8000M Mixer/Mill y aditamentos.	7
Figura 4. Principio físico del molino planetario de bolas.	8
Figura 5. Principio físico del molino vibratorio de bolas.	9
Figura 6. Horno de arco eléctrico.	10
Figura 7. Estructura cristalina del tántalo.	11
Figura 8. Estructura cristalina del tungsteno.	12
Figura 9. Estructura cristalina del grafito.	12
Figura 10. Estructura cristalina del carburo de tántalo, a) TaC cúbico, b) Ta ₄ C ₃ trigonal y c) Ta ₂ C hexagonal.	14
Figura 11. Estructura cristalina del carburo de tungsteno, a) WC hexagonal y b) WC cúbico.	15
Figura 12. Difracción de rayos X producidos por un cristal.	16
Figura 13. Señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra en SEM.	17
Figura 14. Generación de SE y BSE por la interacción del haz de electrones con la muestra. a) SE y b) BSE.	18
Figura 15. Generación de rayos X característicos en un elemento.	19
Figura 16. Señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra en TEM.	21
Figura 17. Diagrama de la metodología empleada en el presente trabajo.	25
Figura 18. Molino planetario de bolas Pulverisette 7.	26
Figura 19. Molino vibratorio de bolas 8000M Mixer/Mill.	27
Figura 20. Equipos de XRD a) Smartlab RIGAKU y b) PANALYTICAL X'Pert3.	27
Figura 21. Microscopio electrónico de barrido modelo ESEM FEI quanta 250 FEG.	28

Figura 22. Microscopio electrónico de transmisión modelo HR-TEM FEI TECNAI F30FEG.	29
Figura 23. Horno de arco eléctrico Edmund Bühler modelo compact Arc Melter MAM-1 y crisol de aleación de cobre.	29
Figura 24. Dureza Vickers, a) Pellet en resina y b) Medidor de dureza para ensayo micro-Vickers marca Mitutoyo modelo HM-220.	30
Figura 25. a) Difractograma de la muestra 1 obtenida por molienda mecánica, b) estructura cristalina de TaC y c) estructura cristalina del WC.	31
Figura 26. Refinamiento Rietveld a) Programa X'Pert High Score Plus y b) Programa FullProf Suite.	33
Figura 27. Micrografías de la muestra 1, SE (a y c), BSE (b y d), obtenidas a 25 keV.	34
Figura 28. Espectro EDS obtenido del cuadro rojo de la Figura 9a, tomado a 5 keV.	35
Figura 29. Micrografías de la muestra 1 tomadas en BF.	36
Figura 30. DP de la Figura 29a, a) Patrón de difracción experimental, b) Patrón de difracción simulado con los planos y distancias interplanares correspondientes, c) Patrón de difracción simulado y d) Patrón simulado vs experimental.	37
Figura 31. a) Micrografía en alta resolución de la Figura 29a, b) Micrografía que muestra la distancia interplanar de la zona delimitada por el recuadro naranja, c) Imagen filtrada de b, d) Micrografía que muestra la distancia interplanar de la zona delimitada por el recuadro amarillo, e) Imagen filtrada de d, f) Micrografía que muestra la distancia interplanar de la zona delimitada por el recuadro rojo y g) Imagen filtrada de f.	39
Figura 32. Patrones de difracción de la Figura 29b, a) Patrón de difracción experimental y b) Patrón teórico vs experimental.	40
Figura 33. a) Micrografía en alta resolución de la Figura 29b, b) Micrografía que muestra la distancia interplanar de la zona delimitada por el recuadro amarillo, c) Imagen filtrada de b, d) Micrografía que muestra la distancia interplanar de la zona d y e) Imagen filtrada de d.	41

Figura 34. Patrones de difracción de la Figura 29c, a) Patrón de difracción experimental, b) Patrón de difracción simulado y c) Patrón de difracción teórico vs experimental.	42
Figura 35. a) Micrografía de la muestra 1 en alta resolución de la Figura 29c, b) Micrografía que muestra la distancia interplanar de la zona delimitada por el recuadro rojo, c) Imagen filtrada de b, d) Micrografía que muestra los ángulos entre planos.	43
Figura 36. Pastillas de la muestra 1 obtenidas por arco eléctrico montadas en resina.	44
Figura 37. Dureza Vickers por microindentación de la muestra 1 sintetizada por molino planetario de bolas.	45
Figura 38. Difractograma de la muestra 2 obtenido a diferentes tiempos de molienda mecánica (* Pico característico del grafito PDF No. 00-025-0284).	47
Figura 39. Micrografías de la muestra 2 tiempo 0, a) SE y b) BSE, obtenidas a 25 keV.	48
Figura 40. Espectros EDS. a) Partículas de Ta y grafito, b) Espectro EDS del área 1, c) Espectro EDS del área 2 y d) Espectro EDS del área 3, tomados a 5 keV.	49
Figura 41. Micrografías de la muestra 2 a un tiempo de 180, a) SE y b) BSE, obtenidas a 25 keV.	50
Figura 42. Espectro EDS obtenido del cuadro morado de la Figura 41a, tomado a 5 keV.	51
Figura 43. Micrografías de la muestra 2 tiempo 300, a) SE y b) BSE, obtenidas a 25 keV.	52
Figura 44. Espectros EDS obtenidos de la Figura 43a a) Cuadro rosa y b) Cuadro morado, tomados a 5 keV.	53
Figura 45. Micrografías de la muestra 2 tomadas en BF a 300 keV.	55
Figura 46. DP de la muestra 2, a) Patrón de difracción experimental, b) Patrón de difracción simulado y c) Patrón simulado vs experimental.	56
Figura 47. a) Micrografía de la muestra 2 en alta resolución de la Figura 45a y b) Imagen filtrada de a.	57

Figura 48. a) Patrón de difracción del WC, b) Patrón de difracción simulado con los planos y distancias interplanares correspondientes, c) Patrón de difracción teórico y d) Patrón teórico vs experimental. 58

Figura 49. a) Micrografía del WC en alta resolución de la Figura 45b, b) Micrografía que muestra la distancia interplanar de la zona delimitada por el recuadro rojo y c) Imagen filtrada de b. 59

Figura 50. Pastillas de la muestra 2 obtenidas por arco eléctrico montadas en resina. 60

Figura 51. Dureza Vickers por microindentación de la muestra 2 sintetizada por molino vibratorio de bolas. 61

Abreviaturas

Å	Angstrom
µm	Micrómetro
λ	Longitud de onda
Ar	Argón
BCC	Cúbico centrado en el cuerpo
BF	Campo claro
BSE	Electrones retrodispersados
C	Carbono, grafito
cBN	Nitruro de Boro cúbico
DF	Campo oscuro
DP	Patrón de difracción
e-	Electrones
EDS	Energía de dispersión de rayos X
FCC	Cúbico centrado en las caras
gf	Gramos fuerza
HR-TEM	Alta resolución
Hv	Dureza Vickers
INCO	Compañía Internacional de Níquel
ISE	Efecto de tamaño de indentación
ISO	Organización Internacional de Normalización
MM	Molienda mecánica
NM	Nanomaterial
nm	Nanómetro
SE	Electrones secundarios
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SiC	Carburo de silicio
Ta	Tántalo

TaC	Carburo de tántalo
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
W	Tungsteno
WC	Carburo de Tungsteno
XRD	Difracción de rayos X

Resumen

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS DE TÁNTALO Y LA RELACIÓN DE SU MICROESTRUCTURA CON LA DUREZA.

Palabras clave: Carburo de tántalo, molienda mecánica, microscopía, dureza Vickers.

En el presente trabajo se sintetizó carburo de tántalo por molienda mecánica en dos tipos de molinos: planetario (muestra 1) y vibratorio (muestra 2). La síntesis se realizó a partir de una mezcla estequiométrica de polvos con una relación 1:1 de Ta (Sigma-Aldrich, 99.9%) y C (grafito, Sigma-Aldrich, $<20\mu\text{m}$). La formación del carburo de tántalo se monitoreó por difracción de rayos X, se realizó la indexación de los picos de los patrones de difracción y se observó presencia de TaC cúbico y WC hexagonal. El WC proviene del material de molienda (tazón y bolas). Con la finalidad de conocer la morfología, las partículas fueron sometidas a un estudio de microscopía electrónica de barrido, donde se observó que presentan una morfología indefinida y que tienden a formar aglomerados. Para complementar el análisis de estructura, se realizó microscopía electrónica de transmisión con el objetivo de corroborar las fases presentes en la muestra, se determinó que la muestra 1 presentaba fases de TaC cúbico y trigonal, mientras que la muestra 2 presentaba las fases de TaC cúbico y WC hexagonal proveniente del material de molienda.

Las muestras previamente obtenidas por molienda mecánica se fundieron por arco eléctrico para la formación de pastillas en las cuales se pudiera medir su dureza Vickers. De acuerdo a los valores, la muestra 1 se clasifica dentro de los materiales duros, ya que presenta una dureza de 22.86GPa, mientras que la medición de la muestra 2 no fue concluyente debido a que las pastillas presentaban porosidad.

Abstract

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TANTALUM CARBIDES AND THE RELATION OF THEIR MICROSTRUCTURE WITH HARDNESS.

Keywords: Tantalum carbide, ball milling, microscopy, Vickers Hardness.

In the present work, tantalum carbide was synthesized by mechanical milling in two types of mills: planetary (sample 1) and vibratory (sample 2). The synthesis was carried out from a stoichiometric powder mixture of Tantalum (Sigma-Aldrich, 99.9%) and carbon (graphite, Sigma-Aldrich, <20 μ m) with a 1:1 M ratio. Tantalum carbide formation was monitored by X-ray diffraction, the powder diffraction patterns were indexed and cubic TaC and hexagonal WC presence was seen. WC comes from the mechanical milling material (bowl and balls). Particle's morphology was analyzed by scanning electron microscopy. An indefinite morphology was perceived. Furthermore, there was a tendency to form agglomerates.

In order to complement the structure analysis, transmission electron microscopy was performed to verify the present phases in the samples. It was discovered that sample 1 had two tantalum carbide's crystalline phases, cubic and trigonal, whilst sample 2 presented cubic tantalum carbide and hexagonal tungsten carbide crystalline phases.

The previously samples obtained by ball milling were further treated in an electric arc furnace to form pellets which are suitable for Vickers hardness measurements. According to the obtained values, sample 1 has been classified as hard material, since it has a hardness of 22.86GPa, whilst the measurement of sample 2 was inconclusive due the material was too porous to be formed into adequate pellets for hardness measurements.

1. Introducción.

En los últimos años, la nanotecnología ha presentado un crecimiento exponencial en el mundo, ya que gracias a esta se han desarrollado nuevos materiales que presentan características y propiedades únicas. La nanotecnología se define como el control y manipulación de la materia a nivel atómico. De acuerdo a la Organización Internacional de Normalización (por sus siglas en inglés ISO), el prefijo nano se refiere a un intervalo de tamaño de 1-100nm¹. A la ciencia detrás de la nanotecnología se le conoce como nanociencia y a los materiales que se les manipula en esta escala se les conoce como nanomateriales (NMs)². La ISO define como NM a los materiales con cualquier dimensión externa, interna o en la superficie en la escala nanométrica¹.

La nanotecnología se extiende a través de diversos campos: física, química, ciencia de materiales, ingeniería, ciencias de la salud, entre otros^{3,4}. Se ha reportado que una gran cantidad de aplicaciones se dirigen hacia la microelectrónica, informática, comunicaciones, logística militar, medio ambiente, ingeniería y medicina⁵. Dichas aplicaciones son posibles ya que la nanotecnología ofrece la posibilidad de manipular las propiedades ópticas, magnéticas, térmicas, eléctricas y mecánicas de materiales mediante el control de su tamaño, lo que conlleva a la investigación de una amplia gama de usos potenciales para los NMs⁶.

Una de las propiedades de mayor interés en los NMs es la dureza, la cual está relacionada con la estructura cristalina, tipo de enlace químico, defectos cristalinos y tamaño de grano. Los materiales duros son importantes y de gran interés para la industria, la tecnología y la ciencia debido a que presentan aplicaciones interesantes como herramientas de corte, torneado, taladrado, perforación, recubrimientos resistentes al desgaste y abrasivos⁷, sin embargo, los que se utilizan actualmente presentan varias limitaciones, como la incapacidad para cortar metales ferrosos y los elevados costos de producción, extracción y/o síntesis^{8,9}. Por lo que se ha desarrollado la búsqueda de nuevos materiales duros para mejorar sus características y propiedades.

Distintos estudios plantean como materiales duros compuestos intersticiales de carburos. Existen distintos métodos de síntesis de estos compuestos, siendo la molienda mecánica la más prometedora, debido a que no se requieren altas presiones y temperaturas lo que resulta en un método de síntesis menos costoso.

En el presente trabajo, se propone el estudio de materiales duros formados entre elementos ligeros y metales de transición, como el carburo de tántalo y el carburo de tungsteno en procesos de síntesis mecanoquímica, ya que dichos materiales se han caracterizado por propiedades como alta dureza y elevados puntos de fusión, además, tienen la peculiaridad de que pueden soportar grandes deficiencias en el contenido de carbono (C) sin cambiar su estructura, sin embargo, sus propiedades mecánicas están relacionadas con el porcentaje de C presente en la red cristalina¹⁰. Por lo cual, conocer a detalle su estructura nos ayudará a relacionar las condiciones de síntesis con sus propiedades mecánicas.

2. Marco teórico.

2.1 Materiales duros, superduros y ultraduros.

La ciencia de materiales ha tomado un papel muy importante en la investigación, puesto que se encarga de estudiar la relación entre la estructura de los materiales y sus propiedades físicas y químicas¹¹. Una de las propiedades de mayor interés debido a sus aplicaciones en la industria es la dureza.

La dureza es la oposición que ofrecen los materiales a alteraciones físicas como la penetración, abrasión y el rayado, es decir, la resistencia de un material a una deformación plástica^{12,13}. Existen distintas técnicas para determinar la dureza de un material, la escala de uso industrial más utilizada es la dureza Vickers (Hv). La dureza Vickers se calcula midiendo las longitudes diagonales de una penetración realizada al introducir un indentador piramidal de diamante con un ángulo entre las diagonales que generan la huella de 136° (Fig. 1) utilizando distintas fuerzas.

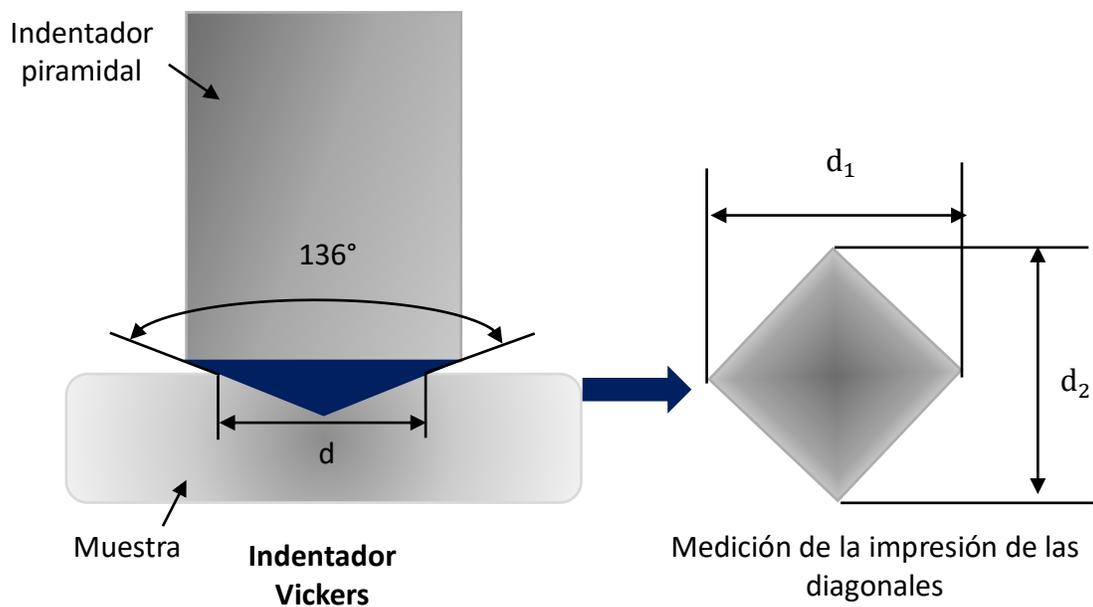


Figura 1. Indentador Vickers.

Este ensayo se basa en el principio de que las impresiones hechas por el indentador piramidal tienen geometrías similares, independientemente de la fuerza aplicada. La dureza Vickers se determina con la siguiente fórmula:

$$Hv = \frac{1854.4 F}{D^2} \dots\dots (Ecuación 1)$$

Dónde: Hv es la dureza Vickers en giga pascales (GPa), F es la fuerza aplicada en gramos fuerza (gf) y D es la media de las diagonales de la impresión hecha por el indentador en micrómetros (μm)¹⁴.

De acuerdo a su dureza los materiales se pueden clasificar en duros, superduros y ultraduros (Fig. 2). Estos materiales presentan buenas propiedades mecánicas, térmicas y químicas, como dureza, resistencia a altas temperaturas, inercia química y resistencia a la compresión.

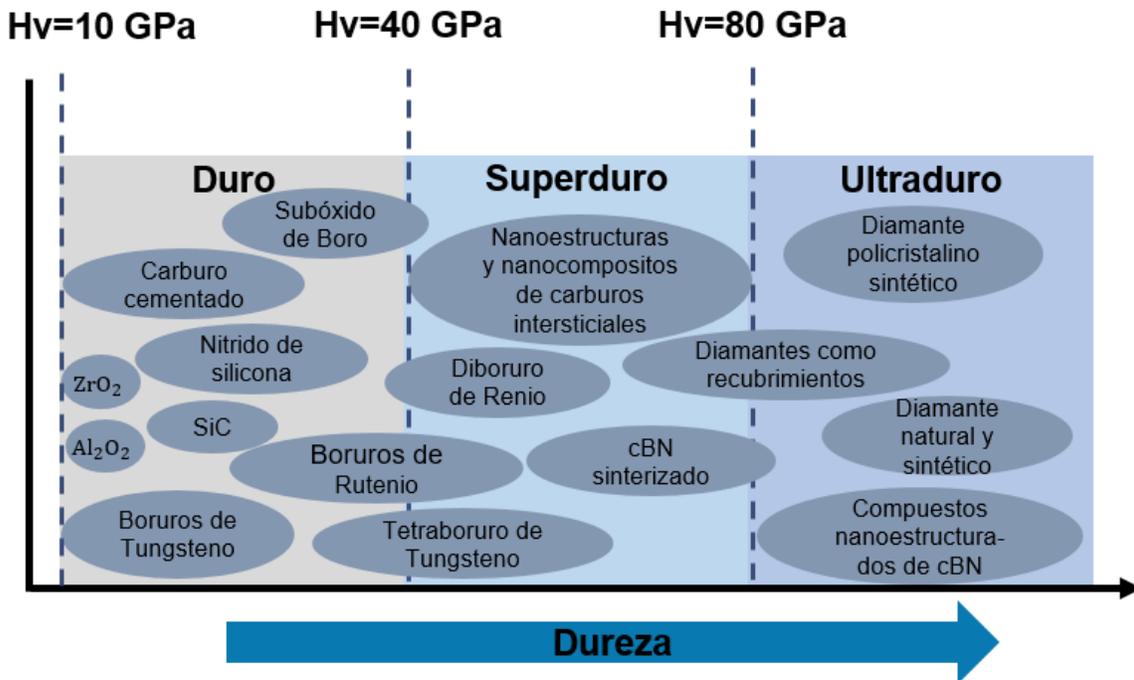


Figura 2. Clasificación de los materiales duros.

Debido a las propiedades mencionadas se utilizan en distintas aplicaciones como herramientas de corte, revestimiento para moldes de acero, brocas perforadoras, maquinaria de construcción, industria aeroespacial, por mencionar algunas¹⁵.

En la Tabla 1 podemos observar la clasificación de los materiales de acuerdo a su dureza Vickers.

Tabla 1

Clasificación de los materiales duros de acuerdo a su dureza Vickers.

Materiales	Duros	Superduros	Ultraduros
Dureza Vickers (Hv)	Hv ≥ 10 GPa	Hv ≥ 40 GPa	Hv ≥ 80 GPa

La dureza de un material está en función de su estructura cristalina, tipo de enlace químico, defectos cristalinos y tamaño de grano. El material más duro en la naturaleza es el diamante, es un alótropo del carbono que presenta enlaces covalentes cortos y estructura cristalina cúbica (Grupo espacial $Fd\bar{3}m$), estas características le proporcionan una alta resistencia a la deformación plástica que resulta en una elevada dureza (84.33 GPa). El nitruro de boro cúbico (cBN), es un compuesto binario del boro, que consiste en proporciones iguales de boro y nitrógeno, su estructura cristalina es cúbica isoestructural al diamante, por lo cual presenta una elevada dureza (49.09 GPa)¹³. El diamante y el cBN son utilizados en la industria al presentar una elevada dureza, sin embargo, presentan algunas limitaciones, en el caso del diamante, exhibe altos costos de obtención o producción, tiende a oxidarse y al cortar metales ferrosos reacciona con el material, mientras que el cBN presenta un proceso de síntesis sumamente costoso ya que se obtiene por tratamiento a altas temperaturas y altas presiones del nitruro de boro hexagonal^{8,9}.

Dado que estos materiales presentan limitaciones es necesario la obtención de nuevos materiales con propiedades similares a las del diamante y cBN. Estudios plantean como materiales duros compuestos formados entre elementos ligeros y metales de transición como los boruros, nitruros y carburos. Estos materiales presentan propiedades físicas importantes: elevada dureza, altos puntos de fusión, alta estabilidad térmica, inercia química, resistencia a la oxidación y en algunos casos características magnéticas, haciéndolos muy prometedores⁷.

2.2 Síntesis mecanoquímica.

La síntesis mecanoquímica estudia los cambios químicos y fisicoquímicos de materiales por efecto de la energía mecánica¹⁶. El proceso de molienda mecánica de alta energía se desarrolló en los años 60 por John Benjamín y sus colaboradores en la Compañía Internacional de Níquel (INCO), con el objetivo de producir aleaciones complejas a base de níquel para aplicaciones de alta energía¹⁷.

La molienda mecánica (MM) es un método en el cual un molino de bolas (Fig. 3) suministra energía mecánica al sistema para desencadenar cambios en la morfología, reacciones químicas y transformaciones de fase. Se puede clasificar en molienda de baja energía y en molienda de alta energía. En la de baja energía se reduce el tamaño de partícula y se modifica la morfología de esta, mientras que en la de alta energía ocurren reacciones químicas así como transformaciones de fase^{18,19}.

El proceso de MM consiste en introducir en un molino de bolas una mezcla estequiométrica de polvos, la cual es sometida a colisiones de alta energía por determinado tiempo hasta alcanzar un estado estacionario cuando la composición de cada partícula de polvo es la misma que en la proporción de los elementos en la mezcla inicial. La síntesis mecanoquímica es un método que implica la activación mecánica de estado sólido, es decir, un incremento en la capacidad de reacción debido a cambios estables en la estructura sólida²⁰. Al proporcionar un aumento en la capacidad de reacción de una sustancia ocurren cambios en la estructura y morfología, así como un incremento en el área superficial, defectos cristalinos y en la energía acumulada²¹.

Las principales variables del proceso de MM son:

- Materia prima: Habitualmente, se parte de materiales en forma de polvos elementales o compuestos.
- Tipo de molino: La selección del molino es un factor importante en los resultados que se obtendrán y para ello se necesita saber su capacidad, el tipo de material del tazón, velocidad, tiempo, temperatura, tipo y tamaño del

medio de molienda, algunos ejemplos de molinos son: molino vibratorio, horizontal, centrífugo, de palas y planetario. En el presente trabajo se utilizaron dos tipos de molinos vibratorio y planetario.

- Tipos de bolas: El tamaño de las bolas utilizadas debe ser el adecuado para el molino empleado, ya que la energía cinética que se crea depende de la masa y velocidad que se marcan. La relación bolas/carga, indicada siempre en masa, es uno de los parámetros más importantes en MM, su importancia radica en que el número de colisiones por unidad de tiempo crece a medida que lo hace el número de bolas.
- Temperatura: La temperatura afecta de manera crítica a la estructura final y a la cinética de formación de fases; las temperaturas que se miden en el proceso son dos: la temperatura macroscópica y la temperatura local. La temperatura macroscópica se origina de las condiciones externas (fricciones o motor del molino) y de condiciones internas (intercambios energéticos entre los elementos). La temperatura local procede de las colisiones que provocan deformaciones y calentamientos fuertes y localizados.
- Frecuencia e intensidad de molienda: Existen dos tipos de frecuencia dentro de un proceso de MM, la frecuencia media de colisión que se relaciona con el tamaño del medio de molienda, la velocidad media y la frecuencia de impacto de la partícula²².



Figura 3. Molino vibratorio de bolas 8000M Mixer/Mill y aditamentos.

2.2.1 Molino planetario de bolas.

Los molinos planetarios de bolas pueden usarse para distintas aplicaciones, ya que nos permiten realizar procesos de trituración y mezcla, además, se efectúan aleaciones mecánicas debido a que se cuenta con el rendimiento energético necesario²³.

El principio del molino planetario de bolas se muestra en la Figura 4, el tazón de molienda que contiene al material y a las bolas, gira alrededor de su propio eje en un disco principal que gira en la dirección opuesta²⁴.

Debido a la velocidad, la fuerza centrífuga hace que la muestra y las bolas se separen de la pared interna del tazón y que impacten la pared opuesta de este. La fuerza centrífuga es extremadamente alta en estos molinos, lo que conlleva a que se genere una energía de molienda elevada, la cual se traduce en tiempos muy cortos de síntesis²⁵.

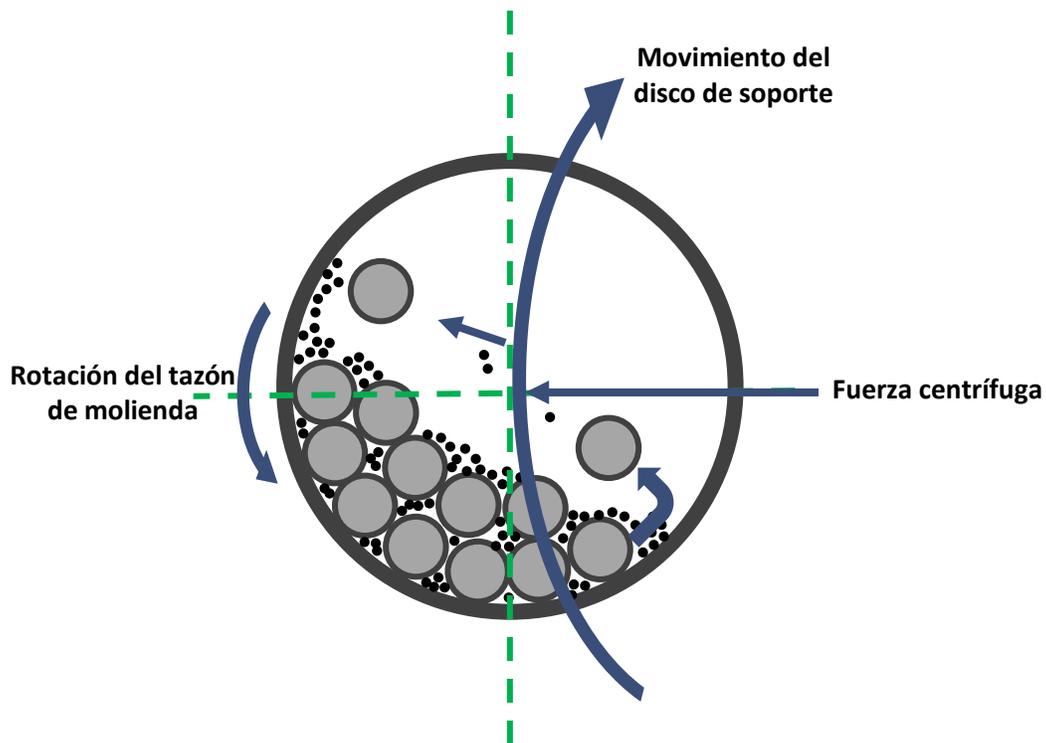


Figura 4. Principio físico del molino planetario de bolas.

2.2.2 Molino vibratorio de bolas.

Los molinos vibratorios son molinos de alta energía capaces de reducir el tamaño de muestras, mezclar polvos, hacer emulsiones y realizar aleaciones mecánicas²³.

El tazón, que contiene la muestra y las bolas, se agita en un patrón de movimiento complejo (signo infinito) que mezcla oscilaciones de un lado a otro con movimientos laterales cortos como se describe en la Figura 5.

Con cada balanceo, las bolas y el material impactan los extremos del tazón moliendo y mezclando simultáneamente hasta obtener el material deseado. Debido a la amplitud y velocidad del giro de la pinza, cada bola desarrolla fuerzas bastante altas, suficientes para pulverizar las rocas y cerámicas duras.

Los molinos vibratorios a menudo tienen capacidades más pequeñas que los molinos planetarios (de hasta 10 g) pero una frecuencia de impacto más elevada²⁶.

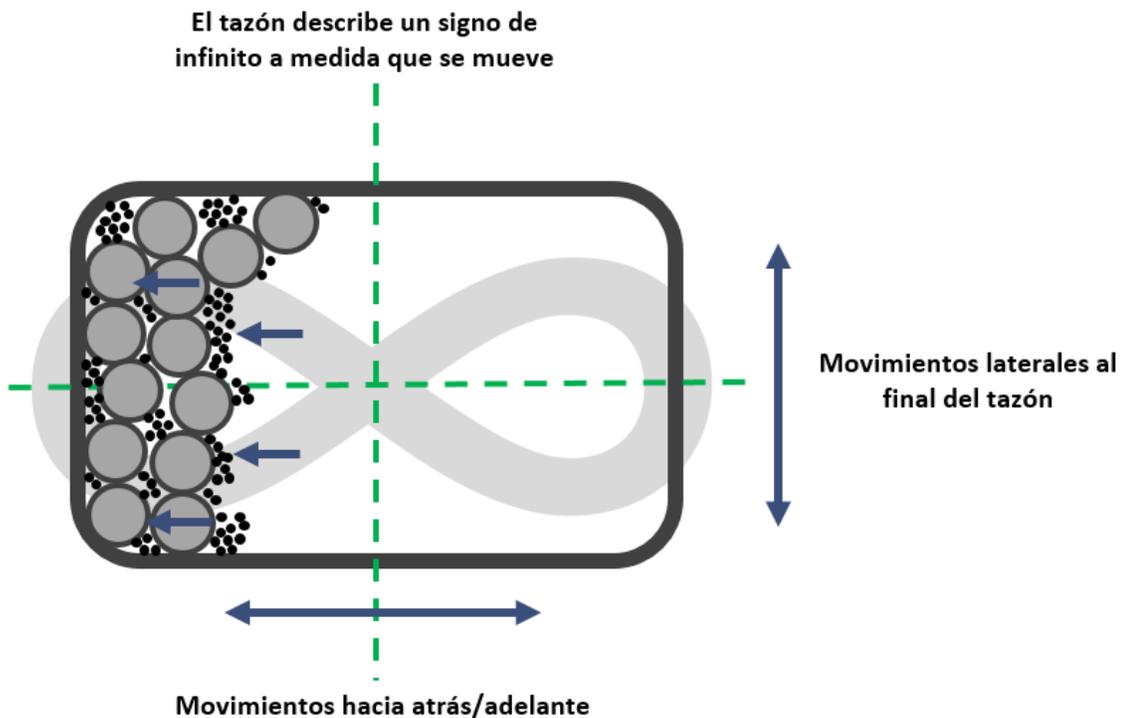


Figura 5. Principio físico del molino vibratorio de bolas.

2.3 Arco eléctrico.

Los hornos de arco eléctrico se basan en la transformación de energía eléctrica en calor. Un arco eléctrico se genera al cerrarse el circuito que se forma entre dos electrodos bajo atmósfera inerte (Generalmente argón o helio)²⁷. El calor generado por el arco eléctrico permite sintetizar y/o fundir diferentes tipos de muestra.

Los hornos de arco eléctrico alcanzan temperaturas de hasta 4000 °C. Existen 3 tipos de hornos de arco eléctrico²⁸:

- De arco radiante.
- De fusión en corriente alterna y en corriente continua.
- De reducción de minerales.

En el presente trabajo, se utilizó un horno de arco eléctrico en corriente continua (Fig. 6) para la fabricación de pastillas utilizadas para medir la dureza Vickers.



Figura 6. Horno de arco eléctrico.

2.4 Materia prima.

2.4.1 Tántalo.

El tántalo o tantalio (Ta) es un elemento químico de número atómico 73, que se sitúa en el grupo V de la tabla periódica. Se trata de un metal de transición que presenta brillo metálico, este se encuentra presente en el mineral tantalita-columbita $((\text{Fe}, \text{Mn}) \text{Ta}_2\text{O}_6 - (\text{Fe}, \text{Mn}) \text{Nb}_2\text{O}_6)^{29}$. Los enlaces interatómicos del Ta son fuertes, por lo que presenta propiedades interesantes como resistencia química y temperatura de fusión elevada $(3000^\circ\text{C})^{30}$. Su estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo (Fig. 7) con un grupo espacial $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ y un parámetro de red de 3.306 \AA^{31} . El Ta Presenta distintos usos y aplicaciones como en capacitores, fabricación de material quirúrgico, implantes, industria aeroespacial, automotriz, circuitos, hornos, por mencionar algunas³².

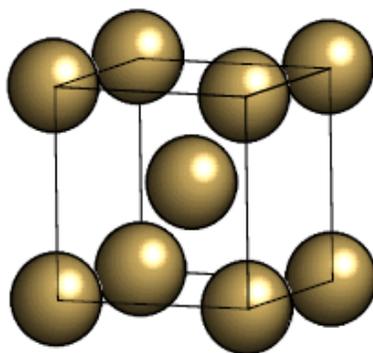


Figura 7. Estructura cristalina del tántalo.

2.4.2 Tungsteno.

El tungsteno (W) es un elemento químico de número atómico 74 que se encuentra en el grupo VI de la tabla periódica. Presenta un color gris acerado, tiene el punto de fusión más elevado de todos los metales (3422°C) y el punto de ebullición más alto de todos los elementos. Se encuentra en los minerales wolframita $((\text{Fe}, \text{Mn}) \text{WO}_4$ y sheelita $(\text{CaWO}_4)^{29}$. Tiene una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (Fig. 8) con un grupo espacial $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ y un parámetro de red de 3.165 \AA^{33} . Se emplea en herramientas de corte, filamentos de lámparas incandescentes, soldaduras, resistencias eléctricas y en aleado con el acero³⁴.

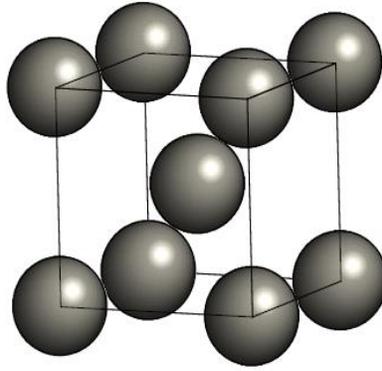


Figura 8. Estructura cristalina del tungsteno.

2.4.3 Grafito.

El grafito a presión atmosférica y temperatura ambiente es el polimorfo más estable del carbono algunas otras formas que presenta son diamante, la chaoita y la lonsdaleita³⁵. La estructura del grafito está compuesta por capas de átomos de carbono en forma hexagonal (Fig. 9). Sus enlaces presentan hibridación sp^2 , esto significa que forma 3 enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de 120° , formando una serie de hexágonos continuos.

Las capas de grafito están unidas por fuerzas de Van der Waals. El grafito presenta distintas aplicaciones como en lubricantes, electrodos, reactores nucleares, lápices, en piezas de ingeniería, resistencias, entre otras³⁶.

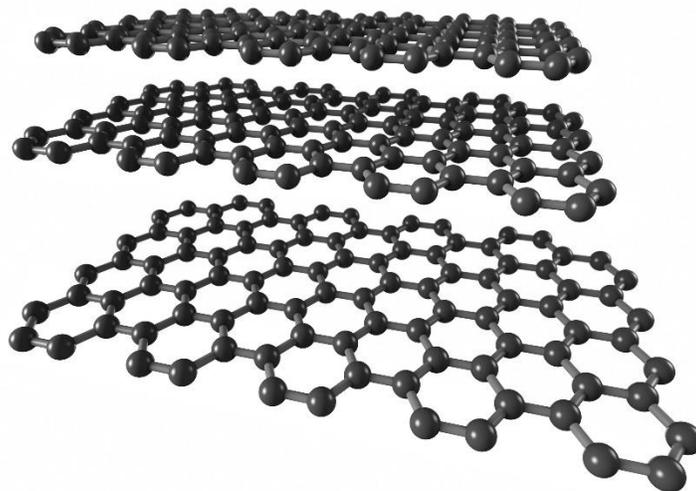


Figura 9. Estructura cristalina del grafito.

2.5 Carburos.

Los carburos son compuestos químicos formados por carbono y otro elemento químico de la tabla periódica de menor electronegatividad³⁷. Estos se clasifican en:

- Intersticiales: Cuando la diferencia en electronegatividad entre los dos elementos es grande, alguno de los elementos se coloca en los espacios vacíos que quedan entre los átomos que forman la red cristalina de un material (sitio intersticial). Ejemplo: metales de los grupos 4, 5, 6 y 7 de la tabla periódica.
- Covalentes: se forman entre el carbono y elementos aproximadamente con la misma electronegatividad. Ejemplo: SiC.
- Iónicos: Presentan un carácter fuerte de sal y se forman con los elementos más electropositivos de la tabla periódica. Ejemplo: elementos de los grupos I y II de la tabla periódica. Todos estos elementos son muy electropositivos y el carbono por lo tanto presenta una carga negativa.

Los carburos intersticiales presentan propiedades físicas importantes como elevada dureza, altos puntos de fusión, resistencia a la oxidación e inercia química³⁸. Dichas propiedades de los carburos intersticiales de metales de transición de los grupos IV, V, VI y VII son de gran interés debido a sus aplicaciones tecnológicas. En la Tabla 2 se presentan elementos de la tabla periódica que forman carburos intersticiales.

Tabla 2

Elementos de la tabla periódica que forman carburos intersticiales.

Grupo IV	Grupo V	Grupo VI	Grupo VII
Titanio	Vanadio	Cromo	Manganeso
Zirconio	Niobio	Molibdeno	-
Hafnio	Tántalo	Tungsteno	Renio

2.5.1 Carburo de Tántalo.

El carburo de tántalo pertenece a la familia de carburos intersticiales, estos tienen la fórmula química genérica Ta_xC_y . El carburo de tántalo es un compuesto especialmente interesante, ya que presenta propiedades notables como alta dureza, alto punto de fusión (3880°C), resistencia al ataque químico³⁹ y tolera grandes deficiencias en el contenido de C sin cambiar su tipo de estructura, sin embargo, las propiedades mecánicas están relacionadas con el porcentaje de C presente. Estas propiedades físicas y químicas pueden atribuirse a la unión covalente-metálica mixta¹⁰.

La estructura cristalina del carburo de tántalo depende de la cantidad de C presente. Los compuestos TaC tienen una estructura cristalina cúbica (Fig. 10a), el Ta_4C_3 presenta una estructura cristalina trigonal (Fig. 10b), mientras que el Ta_2C presenta una red hexagonal (Fig.10c); como se muestra en la Tabla 3⁴⁰.

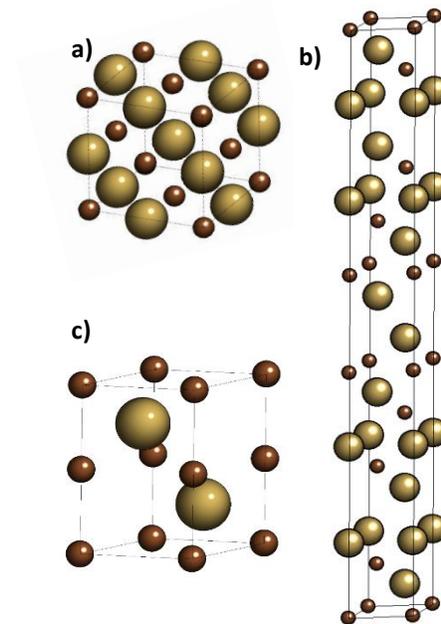


Figura 10. Estructura cristalina del carburo de tántalo, a) TaC cúbico, b) Ta_4C_3 trigonal y c) Ta_2C hexagonal.

Las aplicaciones del varían de acuerdo a las propiedades del material, algunas de ellas son: revestimiento para moldes de acero, brocas para herramientas de corte, partes de naves espaciales, inhibidor de crecimiento de grano, entre otras⁴¹.

Tabla 3

Tipos de estructuras cristalinas del carburo de tántalo.

Fórmula	Simetría	Tipo	Grupo espacial
TaC	Cúbica	NaCl	Fm $\bar{3}$ m
Ta ₄ C ₃	Trigonal		R $\bar{3}$ m
Ta ₂ C	Hexagonal		P6 ₃ /mmc

2.5.2 Carburo de tungsteno.

El carburo de tungsteno o carburo de wolframio (WC) es un compuesto intersticial estable a temperatura ambiente, se utiliza principalmente por su elevada dureza en la fabricación de herramientas de corte, maquinaria industrial, herramientas, instrumentos y utensilios para trabajar el acero. Tiene un punto de fusión de 2870°C⁴². El WC es extremadamente duro con una dureza Vickers de 16.67-25.5 GPa.

El carburo de tungsteno presenta dos tipos de estructuras cristalinas (Tabla 4), una estructura hexagonal estable a baja temperatura (Fig. 11a) y una estructura cúbica tipo NaCl presente a altas temperaturas (Fig. 11b)⁴³.

Tabla 4

Tipos de estructuras cristalinas del carburo de tungsteno.

Fórmula	Simetría	Tipo	Grupo espacial
WC	Hexagonal	-	P $\bar{6}$ m2
WC	Cúbica	NaCl	Fm $\bar{3}$ m

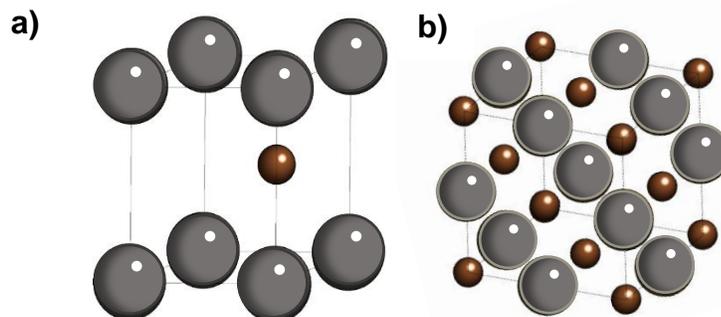


Figura 11. Estructura cristalina del WC, a) WC hexagonal y b) WC cúbico.

2.6 Técnicas de caracterización.

Los productos obtenidos de la síntesis por MM se caracterizaron por diferentes técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, energía de dispersión de rayos X y microscopía electrónica de transmisión, para conocer su estructura cristalina, morfología y composición química elemental. A continuación, se mencionan los fundamentos de estas técnicas.

2.6.1 Difracción de Rayos X (XRD).

La difracción de rayos X (Por sus siglas en inglés XRD), es una técnica de caracterización comúnmente utilizada para el análisis estructural de materiales cristalinos. Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética cuya longitud de onda se relaciona al espaciado interplanar de los sólidos cristalinos. Cuando los rayos X inciden sobre un material a distintos ángulos, se producen fenómenos de interferencia constructiva debido al ordenamiento periódico de los átomos del cristal. La interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia de trayectoria de ondas de rayos X que se dispersan sobre dos planos paralelos a una distancia d_{hkl} coincide con la multiplicidad integral de la longitud de onda⁴⁴.

La ecuación de Bragg permite establecer la relación existente entre la longitud de onda de los rayos X y los espacios interplanares de los cristales (Fig. 12), siendo:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots\dots(Ecuación 2)$$

Dónde: n es un número entero que representa el número de reflexión, λ es la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} es la distancia interplanar del cristal y θ es el ángulo de Bragg o ángulo de incidencia⁴⁵.

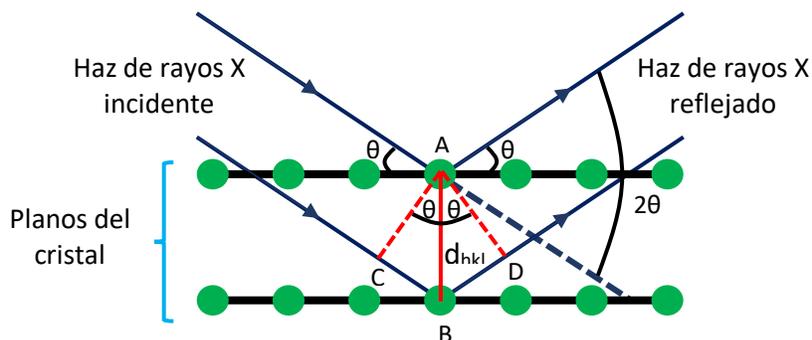


Figura 12. Difracción de rayos X producidos por un cristal.

2.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (Por sus siglas en inglés SEM) permite la caracterización superficial de distintos materiales. La muestra es irradiada con un haz de electrones, los cuales interactúan produciendo varias señales que nos permiten obtener información sobre la morfología, topografía y la composición química elemental del material analizado. Las señales producidas por los electrones son: electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE), rayos x característicos, electrones Auger y otros fotones de distintas energías (Fig. 13)⁴⁶.

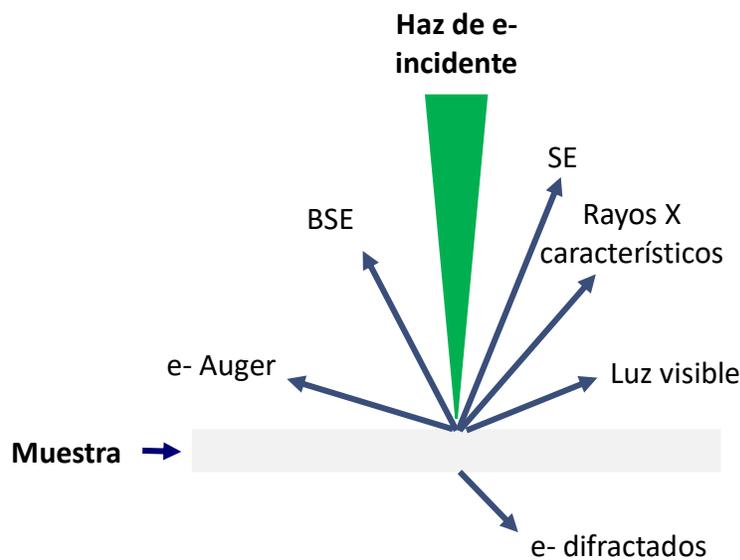


Figura 13. Señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra en SEM.

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra (colisiones inelásticas), los SE se producen a partir de la emisión de los electrones de valencia de los átomos constituyentes de la muestra. Los SE presentan energías menores a 50 eV, como tienen poca energía, solo pueden escapar de una región de unos pocos nanómetros de la superficie del material, por lo tanto, se utilizan principalmente para el contraste topográfico, para la visualización de la textura y la rugosidad de la superficie (Fig. 14a)⁴⁷.

Otra de las señales características es la de BSE, consisten en electrones de alta energía (mayores a 50 eV) que se originan en el haz de electrones, estos se

retrodispersan al interactuar con los átomos de la muestra mediante interacciones de dispersión elástica. Los elementos con número atómico alto emiten mayor número de BSE que los elementos de número atómico bajo, por lo tanto, aparecen más brillantes en la imagen. Los BSE se utilizan para detectar el contraste entre áreas (variaciones de brillantez) lo que nos brinda información sobre diferentes composiciones elementales (Fig. 14b)⁴⁸.

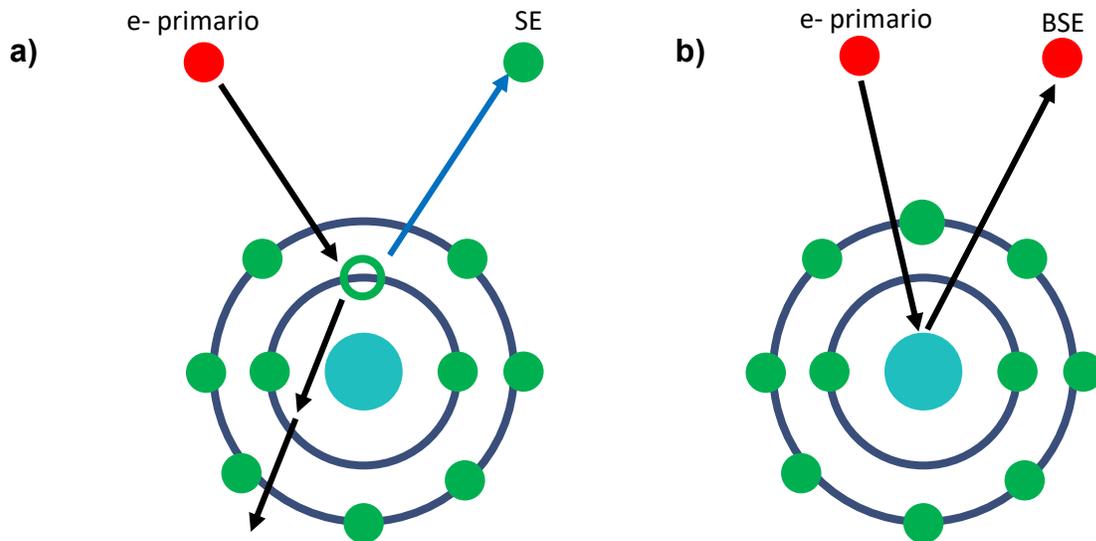


Figura 14. Generación de SE y BSE por la interacción del haz de electrones con la muestra. a) SE y b) BSE.

2.6.3 Energía de dispersión de rayos X (EDS).

La energía de dispersión de rayos X (Por sus siglas en inglés EDS), hace uso del espectro de rayos X emitido por una muestra bombardeada por un haz de electrones para obtener un análisis químico elemental. EDS permite identificar cuáles son los elementos presentes en la muestra y sus proporciones relativas, como porcentaje atómico y porcentaje en peso. Al generarse los SE, queda una vacante en el átomo por lo que un electrón de la capa exterior disminuye su energía para llenar el vacío de la capa inferior, esto genera un excedente de energía y para volver al equilibrio puede ocurrir: que el átomo expulse un electrón de un nivel externo (electrón Auger) o que emita un fotón de rayos X (Fig. 15). Estos rayos X emitidos son característicos del átomo en particular sometido al bombardeo de los electrones⁴⁹.

La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental, y es que la energía de los rayos X emitidos está directamente relacionada con el número atómico del elemento, ya que la diferencia de energía entre orbitales incrementa según lo hace el peso atómico, debido principalmente al aumento del número de nucleones en el núcleo. De este modo podemos asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica, así midiendo con un detector (generalmente de Si con impurezas de Li) podemos averiguar:

- a) Por la energía, cual es el elemento que lo está produciendo (análisis cualitativo).
- b) Por el número de rayos X emitidos de cada energía, la cantidad relativa de cada elemento (análisis semicuantitativo).⁵⁰

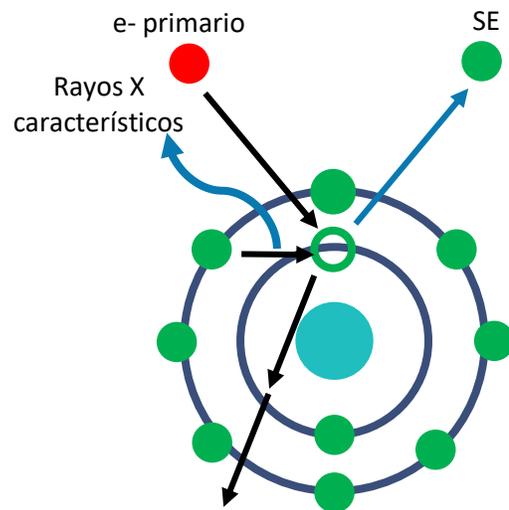


Figura 15. Generación de rayos X característicos en un elemento.

2.6.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión (Por sus siglas en inglés TEM) nos permite estudiar distintos tipos de materiales gracias a la interacción del haz de electrones de alta energía con una muestra de espesor menor a 100 nm (Fig. 16). La naturaleza dual de los electrones (onda-partícula) permite generar una gran cantidad de señales que aportan información estructural, química y morfológica, generando distintos tipos de imágenes como: campo claro (BF), campo oscuro (DF), alta resolución (HR-TEM), patrones de difracción (DP) y técnicas de espectroscopía (EDS Y EELS).

Existen distintas ecuaciones que son fundamentales para comprender el comportamiento de los electrones, una de ellas es la ecuación de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} \dots\dots \text{(Ecuación 3)}$$

Dónde: h es la constante de Planck (6.6260×10^{-34} J·S), λ es la longitud de onda de los electrones y p es el momento de la partícula.

La relación entre λ y el voltaje de aceleración que se emplea en el microscopio es:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV}} \dots\dots \text{(Ecuación 4)}$$

Dónde: m_0 es la masa del electrón, e es la carga del electrón y V el voltaje de aceleración.

La ecuación 4 nos muestra la importancia del voltaje de aceleración, ya que un aumento en V conlleva que λ sea menor. Esta ecuación es válida sólo para energías <100 keV. Si existe una V mayor es necesario considerar efectos relativistas, por lo tanto:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0 c^2}\right)}} \dots\dots \text{(Ecuación 5)}$$

Dónde: c es la velocidad de la luz⁵¹.

Por lo que, para un V de 300kV, tendríamos una λ relativista de 0.00197nm.

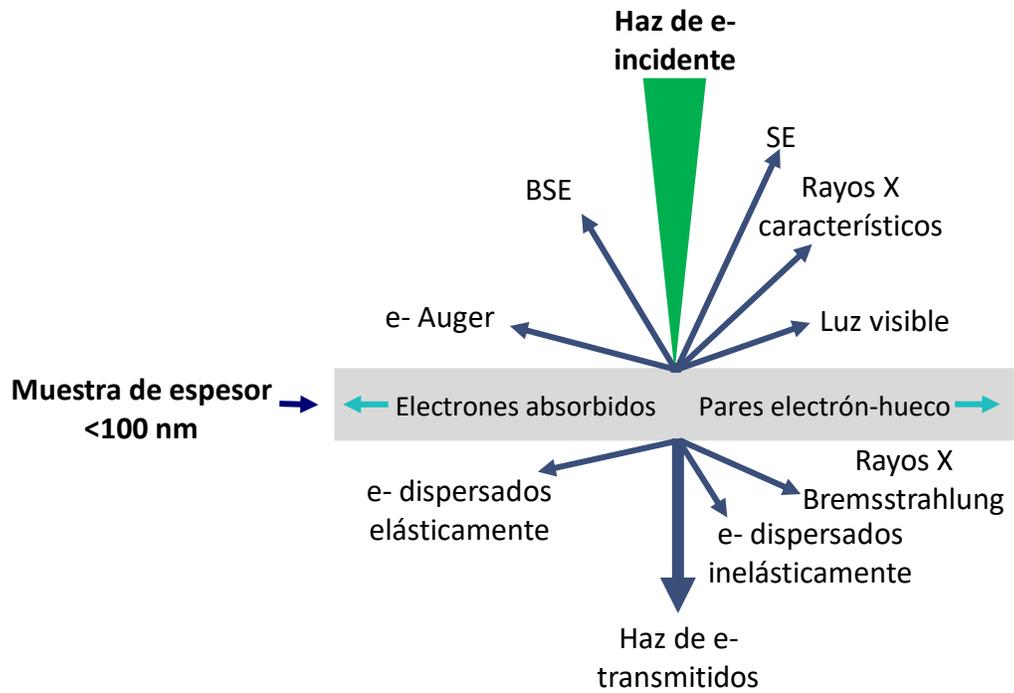


Figura 16. Señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra en TEM.

3. Antecedentes.

3.1 Métodos de síntesis del TaC.

El TaC es un compuesto de gran interés debido a sus características, propiedades y múltiples aplicaciones. En los últimos años, se han planteado nuevos métodos de síntesis para mejorar las propiedades y disminuir los costos de producción.

Chun *et al.* sinterizaron TaC mediante los métodos de síntesis sol-gel y sinterización por plasma (SPS), utilizando temperaturas de 800-1600°C y variando la relación molar C/Ta de 3.75 a 4.25. Sin embargo, las condiciones de síntesis óptimas del TaC fueron para una relación molar de 4.25 y una temperatura de 1500°C obteniendo un tamaño de partícula de 50 nm, ya que a temperaturas más bajas se encontró presencia de Ta₂O₅⁵².

Ambreen *et al.* utilizando la técnica de SPS sinterizaron TaC a altas temperaturas (1600-2300°C) a una presión constante de 50 MPa, presentando mejores propiedades mecánicas a mayor temperatura de sinterizado⁴¹.

Jinming *et al.* sinterizaron TaC a partir de TaCl₅ y una resina fenólica mediante una técnica de policondensación y reducción carbotermal. Realizaron pirolisis a 800°C bajo atmósfera de Ar. La reducción carbotermal para la formación del TaC se llevó a cabo por encima de los 1000°C y se obtuvo un tamaño de cristalito por debajo de los 40 nm⁵³.

Carvajal-Campos *et al.* obtuvieron nanopartículas de TaC utilizando un horno solar. La síntesis de TaC se realizó a través de un método de reducción carbotermal utilizando TaCl₅ como precursor y resina fenólica a una temperatura de 1200°C bajo atmósfera de Ar. Los resultados mostraron un TaC con una estructura cristalina cúbica y un tamaño de cristalito promedio de 21 nm⁵⁴.

Kwon *et al.* obtuvieron polvos de TaC a partir de una solución precursora de oxalato de tantalio secada por spray y calcinada a 700 °C durante 2 horas, posteriormente la llevaron a molienda mecánica con carbón por 24 horas y por último realizaron un tratamiento de reducción/carburización en atmósfera de hidrógeno de 1050-1100 °C por 6 horas, obteniendo completamente el TaC cerca de los 1050 °C⁵⁵.

4. Justificación.

El diamante y el cBN son los materiales más utilizados en la industria debido a su elevada dureza, sin embargo, presentan algunas limitaciones. En el caso del diamante, es un material metaestable, tiende a reaccionar con el hierro, acero, cobalto, titanio y níquel al ser utilizado como herramienta de corte y presenta altos costos de producción o extracción, mientras que la síntesis del cBN requiere altas temperaturas y presiones haciéndola sumamente costosa.

En el presente trabajo se plantean como materiales duros carburos intersticiales como el TaC y WC, ya que poseen buenas propiedades mecánicas, térmicas y químicas, como elevada dureza, altos puntos de fusión, resistencia al ataque químico y a la oxidación; mediante la síntesis mecanoquímica se pueden sintetizar a baja presión y temperatura, además, la MM es una técnica que nos permite reducir el tamaño de partícula, promover reacciones químicas, cambios de fase y generar defectos cristalinos que nos permiten mejorar las propiedades mecánicas. No obstante, la relación entre las condiciones de síntesis y sus propiedades mecánicas no se han estudiado, por lo que conocer a detalle su estructura nos ayudará a comprender dicha relación.

5. Hipótesis.

El carburo de tántalo puede sintetizarse por molienda mecánica y conocer a detalle su estructura, morfología y composición química elemental nos ayudará a relacionar las condiciones de síntesis con sus propiedades mecánicas, como la dureza.

6. Objetivos.

6.1 Objetivo general.

Sintetizar carburo de tántalo por molienda mecánica y caracterizarlo mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) para conocer y describir su morfología, estructura cristalina y composición química elemental.

6.2 Objetivos específicos.

- Sintetizar carburo de tántalo por molienda mecánica.
- Caracterizar el carburo de tántalo por XRD para conocer su estructura.
- Realizar refinamiento de Rietveld para conocer el porcentaje de fase de los materiales y el tamaño de cristalito.
- Caracterizar el carburo de tántalo por SEM en sus distintos modos de operación para conocer su morfología y composición elemental.
- Caracterizar el carburo de tántalo por TEM en sus distintos modos de operación para conocer la morfología, estructura cristalina, defectos cristalinos y composición química.
- Sintetizar con un horno de arco eléctrico las muestras de carburo de tántalo previamente obtenidas por molienda mecánica.
- Realizar la medición de dureza Vickers.

7. Metodología.

La Metodología del presente trabajo se muestra en la Fig.17, los materiales se sintetizaron por molienda mecánica en dos tipos de molinos: planetario y vibratorio. Se realizó la caracterización de los materiales mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), energía de dispersión de rayos X (EDS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se utilizaron los programas X'Pert High Score Plus y FullProf para realizar la refinación de Rietveld, el programa MacTempasX para simular los patrones de difracción y el programa Digital Micrograph para el análisis de micrografías de TEM.

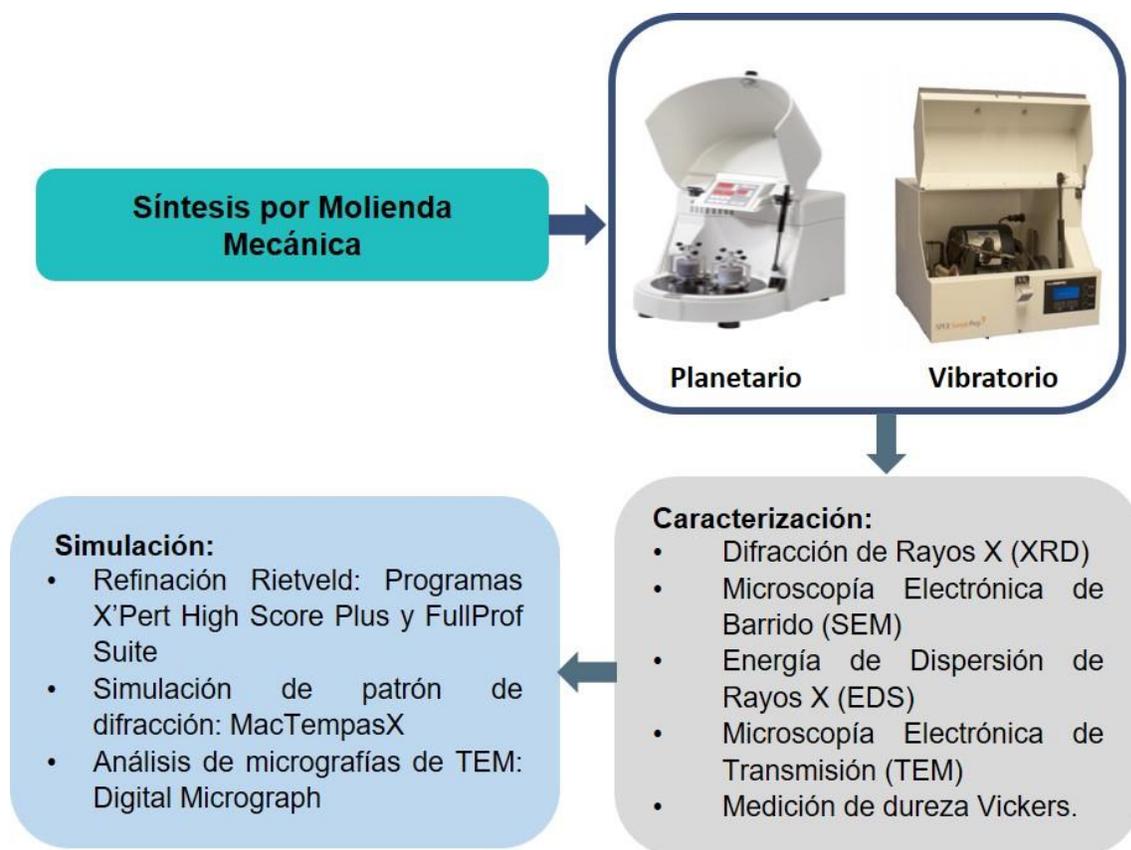


Figura 17. Diagrama de la metodología empleada en el presente trabajo.

7.1 Selección de los materiales.

Se utilizaron los siguientes reactivos: Tantalio (Ta, 99.9%) y grafito (C) (<20 μm) adquiridos de Sigma-Aldrich. Se utilizó una relación estequiométrica 1:1 en el sistema de acuerdo con lo reportado por Friedrich et al.³⁸

7.2 Síntesis de los materiales por molienda mecánica.

La síntesis del carburo de tántalo se llevó a cabo por molienda mecánica en dos tipos de molinos, empleando la metodología de Granados-Fitch et al⁵⁶:

- a) Molino planetario: Se utilizó un molino planetario de bolas modelo Pulverisette 7 marca Fritsch (Fig. 18). Las condiciones de operación están dadas en la Tabla 5:

Tabla 5

Condiciones de MM molino planetario de bolas.

Tiempo (minutos)	Velocidad (rpm)	Material de molienda	Diámetro de las bolas (mm)	Número de bolas
0-t	600	WC	10	15



Figura 18. Molino planetario de bolas Pulverisette 7.

La síntesis se realizó durante 50 min en ciclos de 5 min con 10 min de reposo con el fin de evitar el calentamiento de la muestra. Cabe mencionar que la síntesis por molino planetario de bolas no se llevó a cabo en el presente trabajo.

- b) Molino vibratorio: Se utilizó un molino vibratorio de bolas modelo 8000M Mixer/Mill marca SPEX samplePrep (Fig. 19). Las condiciones de operación están dadas en la Tabla 6.

Tabla 6

Condiciones de MM molino vibratorio de bolas.

Tiempo (minutos)	Velocidad (rpm)	Material de molienda	Diámetro de las bolas (mm)	Número de bolas
0-t	1060	WC	10	6



Figura 19. Molino vibratorio de bolas 8000M Mixer/Mill.

La síntesis se realizó durante 300 min en ciclos de 5 min con 10 min de reposo con el fin de evitar el calentamiento de la muestra.

7.3 Difracción de rayos X (XRD).

El análisis de XRD para el TaC sintetizado por molino planetario de bolas se llevó a cabo en el equipo Smartlab RIGAKU (Fig.20a), con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) operando a 40kV y 44mA, las condiciones de medición fueron las siguientes: 10-100° en 2θ , tamaño de paso de 0.01°, velocidad de 0.15 °/s.

El análisis de XRD para el TaC sintetizado por molino vibratorio de bolas se llevó a cabo en el equipo PANALYTICAL X'Pert3 (Fig.20b), con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) operando a 45kV y 44mA, las condiciones de medición fueron las siguientes: 10-100° en 2θ , tamaño de paso de 0.0130°, velocidad de 0.075 °/s.

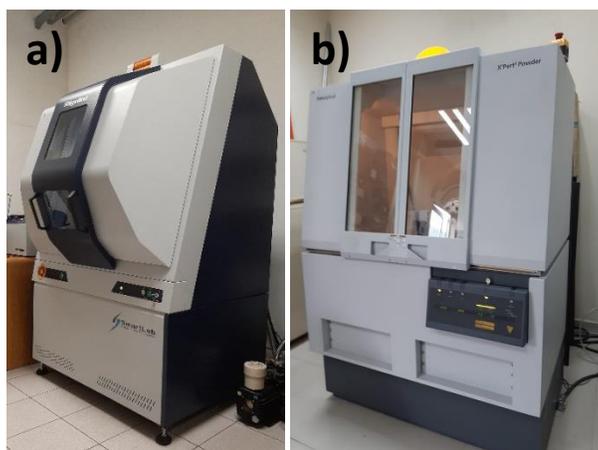


Figura 20. Equipos de XRD a) Smartlab RIGAKU y b) PANALYTICAL X'Pert3.

7.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El análisis de SEM se realizó en un microscopio electrónico de barrido modelo ESEM FEI quanta 250 FEG (Fig.21). Las micrografías de SE y BSE se obtuvieron a 25 keV y el estudio de EDS a 5 keV. Las muestras del carburo de tántalo que fueron sintetizadas por molino planetario de bolas se montaron en un pin con pintura de plata, mientras que las muestras que fueron sintetizadas por molino vibratorio de bolas se colocaron sobre un sustrato de silicio.



Figura 21. Microscopio electrónico de barrido modelo ESEM FEI quanta 250 FEG.

7.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión modelo HR-TEM FEI TECNAI F30 (Fig. 22), con un voltaje de aceleración de 300keV, los modos de operación utilizados en el análisis de TEM fueron BF, DP, EDS y HR-TEM. Las muestras fueron montadas en una rejilla de cobre tipo lacey carbón.



Figura 22. Microscopio electrónico de transmisión modelo HR-TEM FEI TECNAI F30FEG.

7.6 Arco eléctrico.

Para la síntesis con horno de arco eléctrico se formaron pastillas con los polvos de carburo de tántalo previamente sometidos a MM. Las pastillas fueron realizadas con 100 mg de muestra y fueron comprimidas en una prensa hidráulica marca Carver modelo 3925, usando 10 toneladas durante 5 minutos. Se utilizó un mini horno de arco eléctrico marca Edmund Bühler modelo compact Arc Melter MAM-1 (Fig. 23). Se realizaron 4 ciclos de vacío y purgas con argón, la presión utilizada fue menor a la atmosférica y el blanco empleado en el proceso de síntesis fue titanio.

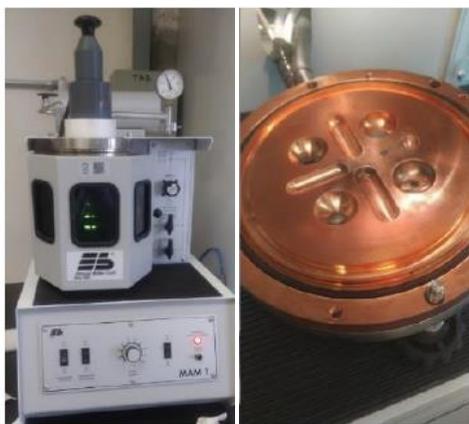


Figura 23. Horno de arco eléctrico Edmund Bühler modelo compact Arc Melter MAM-1 y crisol de aleación de cobre.

7.7 Medición de dureza Vickers.

Para realizar el ensayo de dureza Vickers, las pastillas obtenidas por arco eléctrico fueron montados en una resina, la cual se preparó con 2 g de Epoxy Hardener (EpoThin 2, 20-3442-016, BUEHLER) y 4 g de Epoxy resin (EpoThin 2, 20-3440-032, BUEHLER) se mezclaron y el tiempo de curado fue de aproximadamente 12 hrs. Después de su solidificación, se pulieron las superficies de la resina hasta obtener un pulido tipo espejo (Fig 24a). Para la cuantificación de dureza Vickers se utilizó un medidor de dureza para ensayo micro-Vickers marca Mitutoyo modelo HM-220 (Fig. 24b). El intervalo de fuerza para las pruebas de microindentación fue de 0.49, 0.98, 2.94, 4.9 y 9.8 N con un tiempo de indentación de 15 segundos.

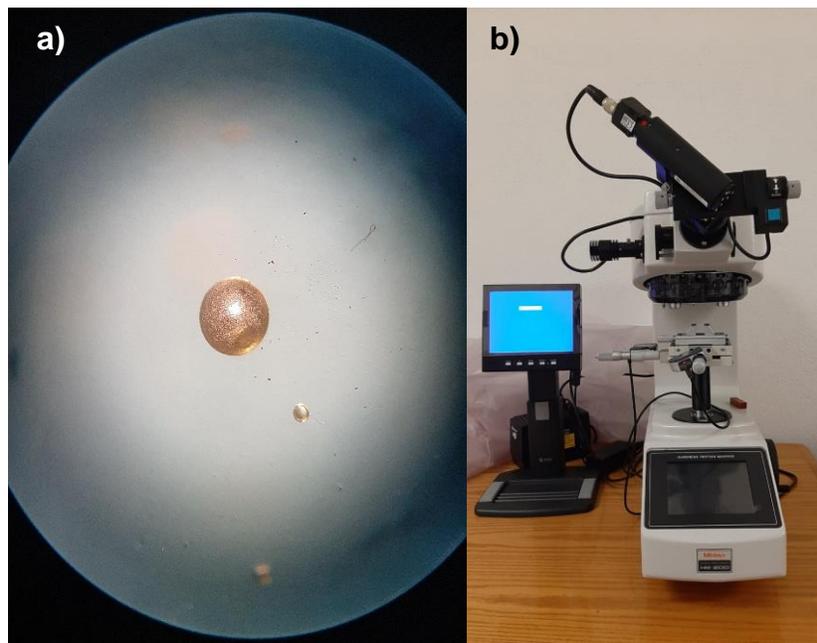


Figura 24. Dureza Vickers, a) Pastilla en resina y b) Medidor de dureza para ensayo micro-Vickers marca Mitutoyo modelo HM-220.

8. Resultados.

8.1 TaC sintetizado por molino planetario de bolas (Muestra 1).

8.1.1 Difracción de Rayos X.

El patrón de difracción del carburo de tántalo (Muestra 1) obtenido por molienda mecánica durante 50 min se muestra en la Figura 25a. Se realizó un análisis para identificar las fases presentes en el difractograma utilizando la base de datos PDF-4+ 2019. Al realizar la indexación se identificaron picos correspondientes a TaC cúbico (Grupo espacial $Fm\bar{3}m$ No.225) (Fig. 25b) que corresponde a la tarjeta cristalográfica PDF No. 03-065-8264, además, se observan en el difractograma picos de WC hexagonal (Grupo espacial $P\bar{6}m2$ No. 187) (Fig. 25c) correspondientes a la tarjeta PDF No. 00-051-0939, la presencia WC se atribuye al proceso de síntesis debido a que las bolas y el tazón de molienda mecánica son de dicho material, asimismo, podemos observar la ausencia de picos correspondientes a la materia prima (Ta y grafito), debido a que los materiales pierden su cristalinidad en tiempos menores a 20 min.

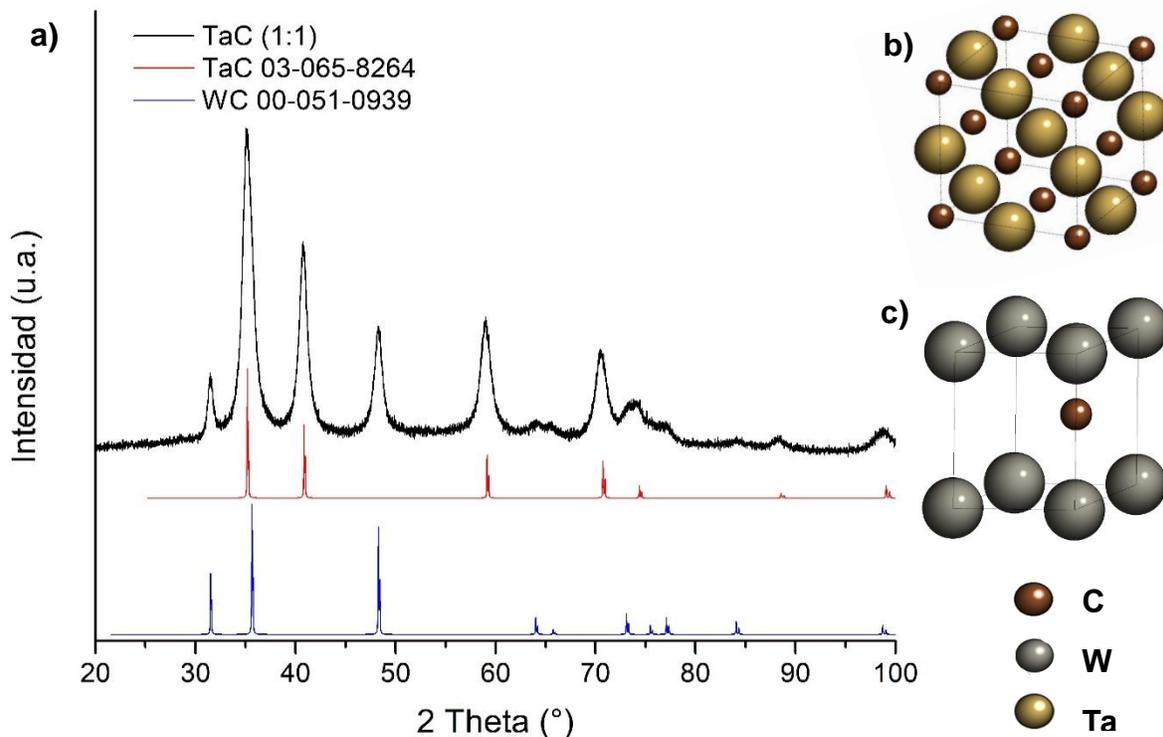


Figura 25. a) Difractograma de la muestra 1 obtenida por molienda mecánica, b) estructura cristalina de TaC y c) estructura cristalina del WC.

8.1.2 Refinamiento Rietveld.

A partir del difractograma obtenido se realizó un refinamiento Rietveld con los programas X'Pert High Score Plus y FullProf Suite para determinar los porcentajes de fases presentes en la muestra. El método Rietveld genera un difractograma calculado y lo ajusta a uno experimental tomando en cuenta parámetros estructurales e instrumentales⁵⁷.

Dado que el refinamiento Rietveld depende de encontrar el mejor ajuste entre un patrón calculado y experimental, es importante tener valores numéricos así como un gráfico que nos indiquen la calidad del ajuste, siendo los valores R-esperado (Re), R-patrón (Rp), R-patrón pesado (Rwp) y la gráfica de diferencia entre los datos calculados y experimentales. Cabe mencionar que no hay una cifra determinada para los indicadores antes mencionados, sin embargo, se espera que presenten valores bajos y que la gráfica de diferencia tienda a ser lineal.

De acuerdo al programa X'Pert High Score Plus (Fig.26a) los porcentajes de fases en peso presentes en la muestra 1 fueron los siguientes: 87.9% de TaC y 12.1% de WC, con un Re de 4.6620, Rp de 5.7581 y Rwp de 7.2622. La gráfica de diferencia del refinamiento así como los valores obtenidos señalan un buen ajuste.

El refinamiento Rietveld en el programa FullProf Suite (Fig. 26b) nos indicó los siguientes porcentajes en peso: 81.57% de TaC y 18.43% de WC, con un Re de 4.70, un Rp de 4.68 y un Rwp de 5.94. De acuerdo a la gráfica de diferencia y a los valores obtenidos, el refinamiento Rietveld presentó un buen ajuste.

La diferencia en los porcentajes de fases entre los dos programas se debe a que se realizó un mejor ajuste en el programa FullProf Suite.

Después de realizar el refinamiento Rietveld, se determinó el tamaño de cristalito con el programa X'Pert High Score Plus y se presenta en la Tabla 7.

Tabla 7

Tamaño de cristalito.

Fase	Tamaño de cristalito (nm)
TaC	7.29
WC	10.35

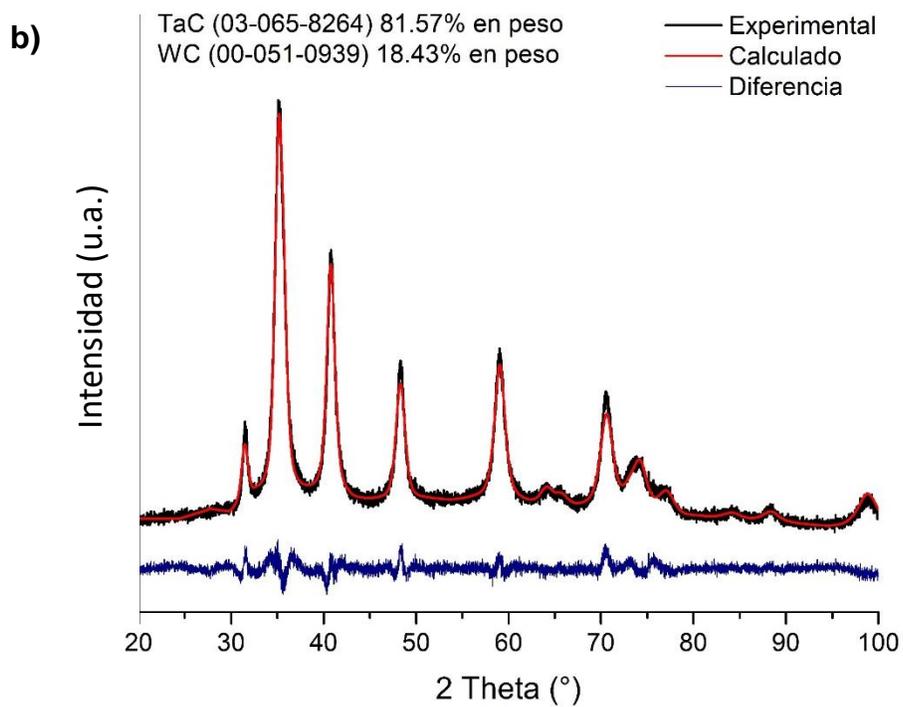
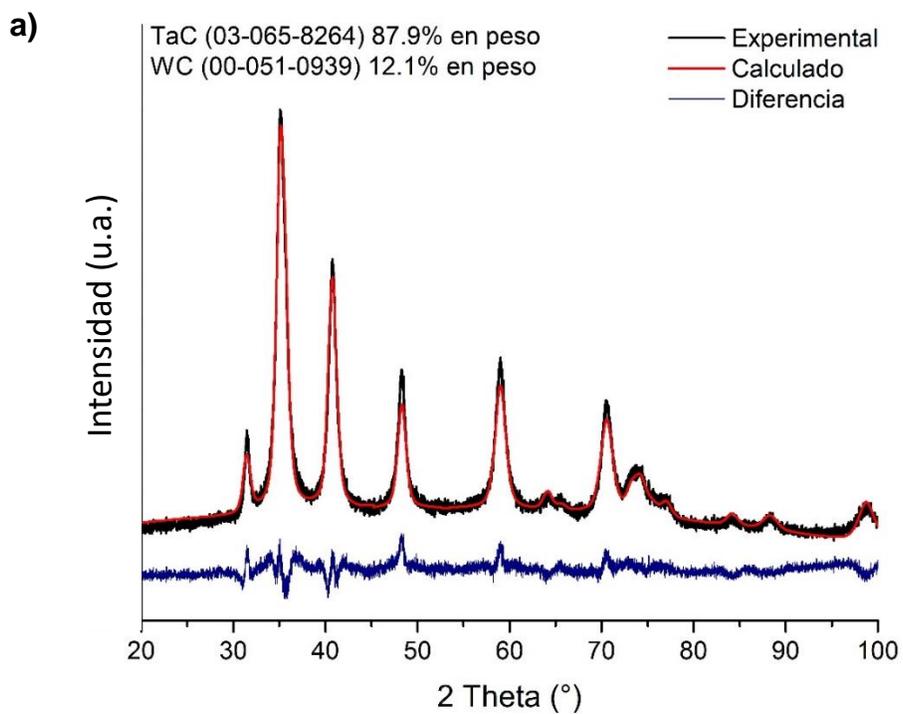


Figura 26. Refinamiento Rietveld a) Programa X'Pert High Score Plus y b) Programa FullProf Suite.

8.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

El análisis por SEM de la muestra 1 se presenta en la Figura 27, las micrografías obtenidas por SE se exhiben en la Figura 27 incisos a y c, donde se aprecia que las partículas no presentan una morfología definida y que tienden a formar aglomerados de distintos tamaños. Sus correspondientes imágenes de BSE se muestran en la Figura 27 incisos b y d. Debido a la topografía que presenta la muestra, diferenciar las partículas de TaC y WC por BSE es una tarea complicada, ya que el Ta y el W tienen número atómico consecutivo (73 y 74 respectivamente) lo que significa que la energía de los electrones que se retrodispersan al golpear con los núcleos atómicos son muy cercanas, de tal forma que el contraste por número atómico es imperceptible, para evidenciar dicho contraste se requeriría una muestra que no presentara topografía.

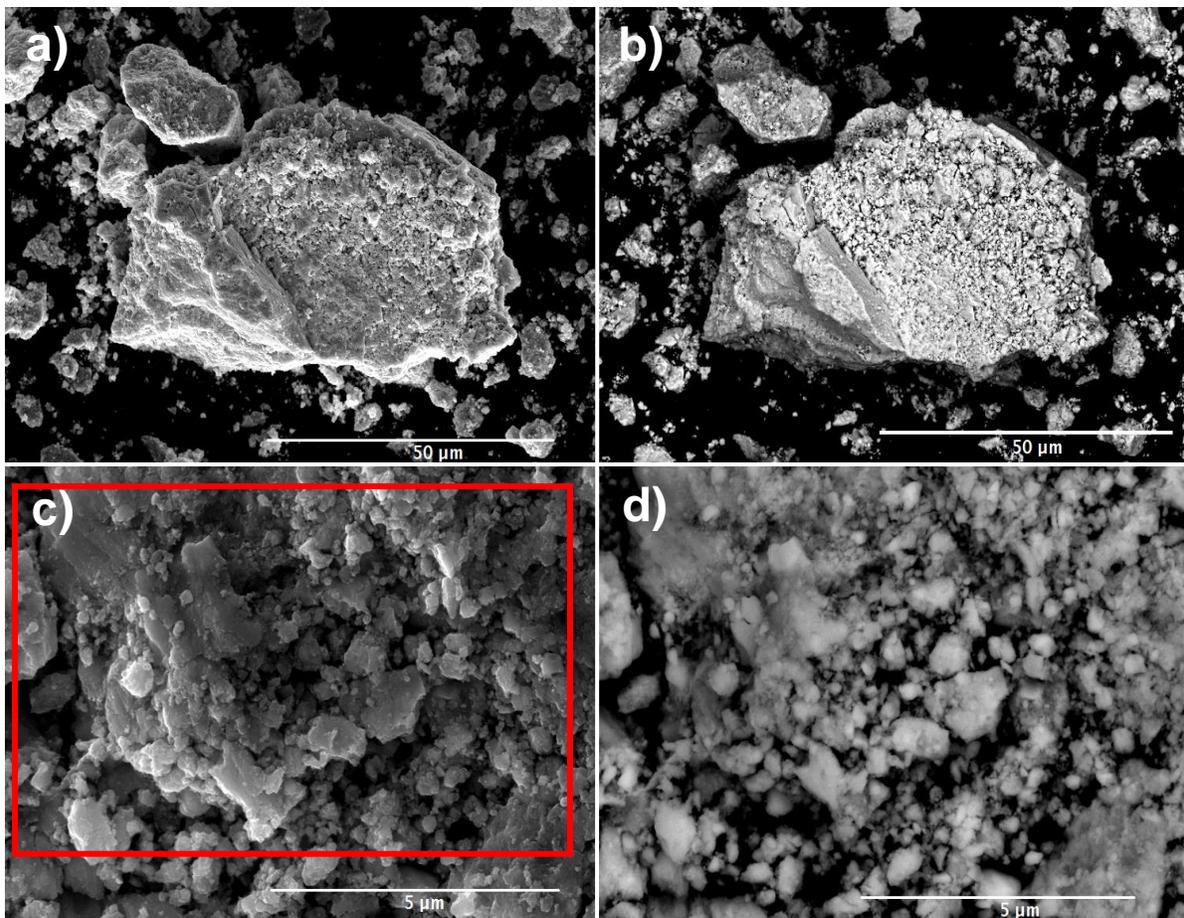


Figura 27. Micrografías de la muestra 1, SE (a y c), BSE (b y d), obtenidas a 25 keV.

En la Figura 28 se muestra el análisis de EDS obtenido de la zona delimitada por el cuadro rojo de la Figura 27c, el espectro presenta picos característicos de los elementos C, Ta, W, Co y O, las señales derivadas del W y Co se atribuyen al proceso de síntesis provenientes de las bolas y del tazón de molienda, mientras que la señal del O puede atribuirse a una oxidación superficial del material.

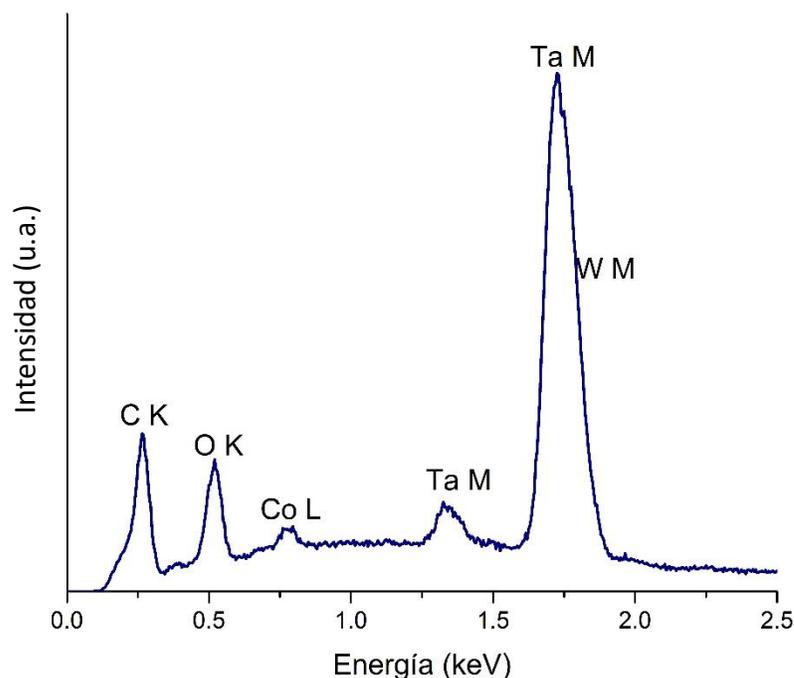


Figura 28. Espectro EDS obtenido del cuadro rojo de la Figura 9a, tomado a 5 keV.

El análisis semicuantitativo obtenido de la Figura 27c se presenta en la Tabla 8, se percibe que el porcentaje en peso del Ta es mayor al del resto de los elementos, esto concuerda con el refinamiento Rietveld en el cual había un mayor porcentaje en peso del TaC.

Tabla 8

Análisis semicuantitativo completo por EDS de la muestra 1.

Elemento	% Peso	% Atómico	% Error
C K	8.8	53.0	9.0
O K	3.0	13.5	9.1
Co L	0.02	0.02	70.3
Ta M	61.0	23.9	6.4
W M	27.1	10.4	7.1

De acuerdo al factor de ocupación que se obtuvo en el refinamiento Rietveld el TaC y el WC presentan una relación estequiometría 1:1.

Para corroborar que la estequiometría del TaC y WC fuera correcta, se realizó un análisis de EDS cuantificando los elementos C, O, Ta y W como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9

Análisis semicuantitativo por EDS de la muestra 1.

Elemento	% Peso	% Atómico	% Error
C K	8.8	52.0	9.0
O K	3.0	13.5	9.1
Ta M	61.0	23.9	6.4
W M	27.1	10.4	7.1

Para calcular las estequiometrías del TaC y WC se tomó en cuenta el % atómico de los elementos. Suponiendo que la relación 1:1 del TaC y WC se cumple, queda un residuo de C de 17.6%, este excedente se puede atribuir a materia prima que se amorfizó y no reaccionó o al ambiente (CO o CO₂).

8.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Se obtuvieron imágenes en BF para conocer la morfología del material, las micrografías se exponen en la Figura 29. Podemos observar que la muestra 1 tiende a formar aglomerados y no presenta una forma definida, corroborando el análisis de SEM.

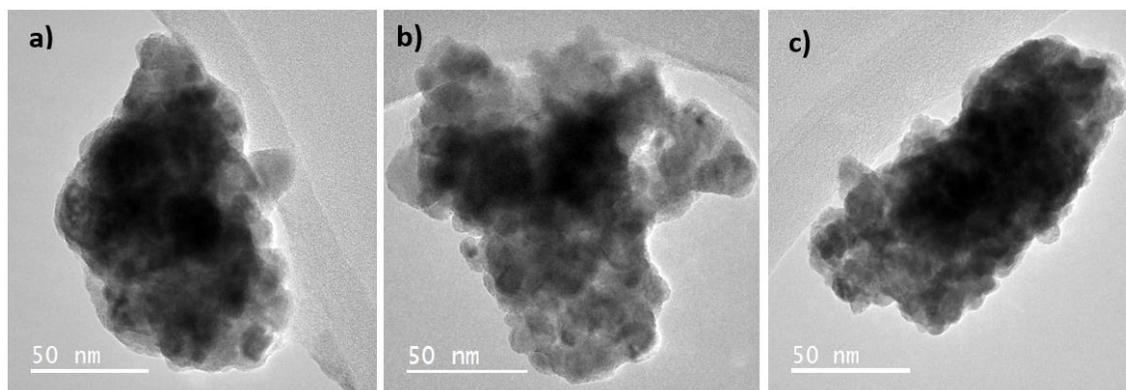


Figura 29. Micrografías de la muestra 1 tomadas en BF.

Para complementar el análisis de estructura realizado, se obtuvieron DP de distintas partículas. En el caso la Figura 29a, se observó un DP correspondiente a un material policristalino, ya que se observan anillos (Fig. 30a).

Se realizó la indexación del DP y se determinó que corresponde al TaC con tarjeta cristalográfica PDF No. 03-005-8264, lo que coincide con el análisis de XRD. Al realizar la indexación se encontraron los planos (111), (200), (220), (311), (222), (420) y (422). De acuerdo al análisis realizado el primer anillo (plano (100)) corresponde a la carbolita hexagonal (tarjeta cristalográfica PDF No. 00-050-0926).

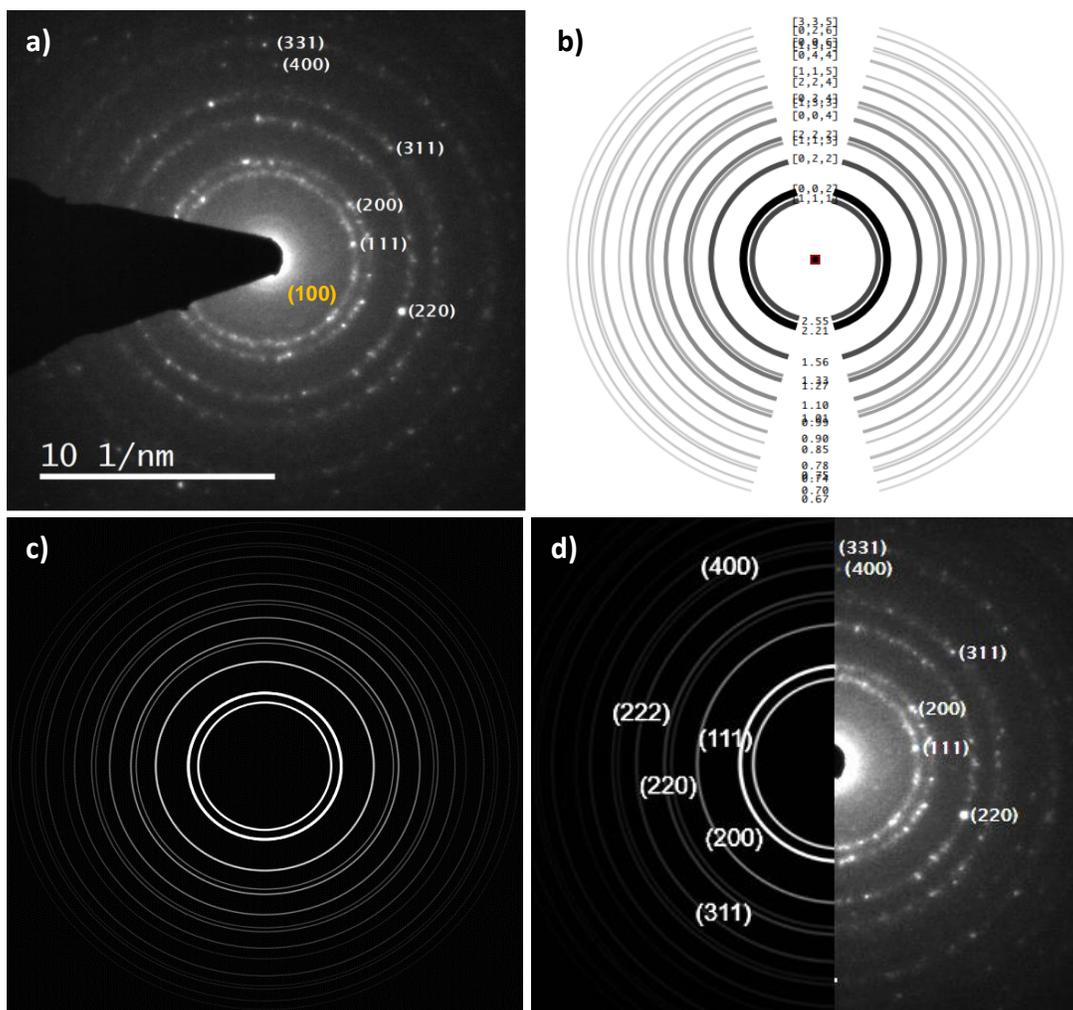


Figura 30. DP de la Figura 29a, a) Patrón de difracción experimental, b) Patrón de difracción simulado con los planos y distancias interplanares correspondientes, c) Patrón de difracción simulado y d) Patrón simulado vs experimental.

Para corroborar que la información obtenida fuera la correcta, se realizó una simulación del patrón de difracción con el programa MacTempasX (Fig. 30 b y c), en el cual podemos observar el patrón de difracción de anillos característico de dicho material (Fig. 30c), así como el patrón de difracción simulado con sus respectivos planos y distancias interplanares (Fig. 30b). Se realizó una comparación del patrón de difracción simulado y experimental y se encontró que los anillos de ambos coinciden, lo que nos indica que el material efectivamente es TaC cúbico (Fig. 30d).

En la Figura 31a se presenta la micrografía en HR-TEM tomada de la partícula de la Figura 29a, de acuerdo al análisis realizado se encontró que la zona delimitada por el recuadro naranja (Fig. 31b) tiene una distancia interplanar de 2.2 Å correspondiente al plano (200) del TaC cúbico. Además se realizó un filtrado de la Figura 31b para reducir el ruido de la imagen con el programa Digital Micrograph, el filtrado nos ayuda a sustraer el fondo de carbón y así poder realizar mejores mediciones, corroborando el espaciado interplanar (Fig. 31c). La zona delimitada por el recuadro amarillo (Fig. 31d) presenta una distancia interplanar de 2.5 Å, la cual corresponde al plano (111) del TaC cúbico, en la imagen filtrada (Fig. 31e) se realizaron las mediciones correspondientes para corroborar la distancia interplanar. Al realizar las mediciones del espaciado interplanar de la zona delimitada por el recuadro rojo (Fig. 31f) se encontró que el espacio interplanar es de 2.2 Å correspondiente a los planos (200) del TaC cúbico, su imagen filtrada se muestra en la Figura 31g.

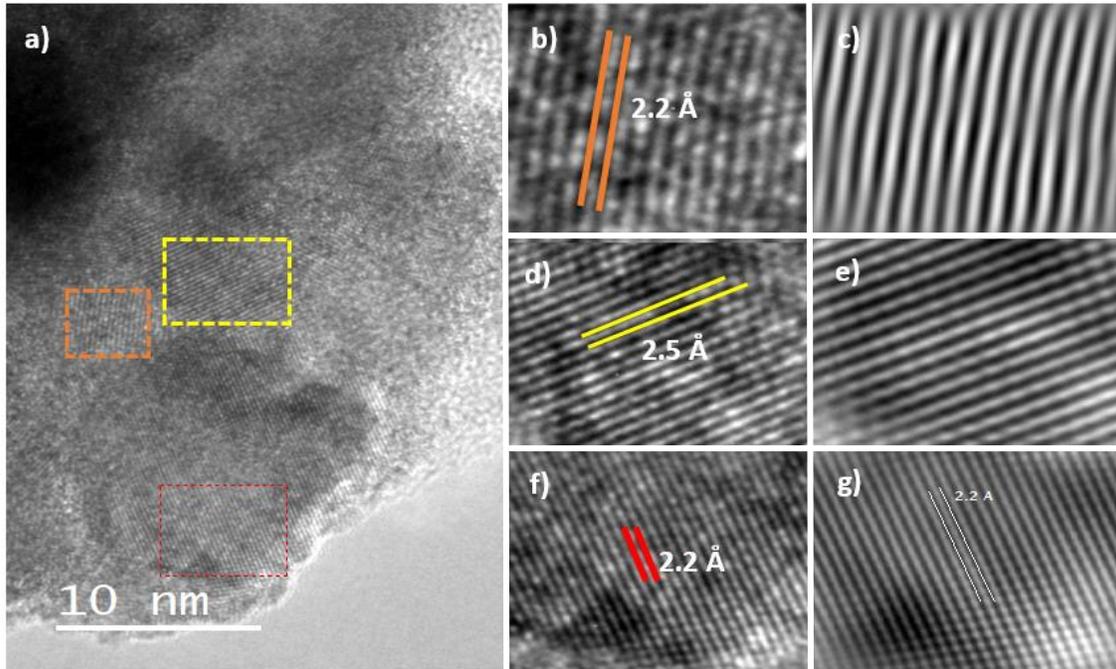


Figura 31. a) Micrografía en alta resolución de la Figura 29a, b) Micrografía que muestra la distancia interplanar de la zona delimitada por el recuadro naranja, c) Imagen filtrada de b, d) Micrografía que muestra la distancia interplanar de la zona delimitada por el recuadro amarillo, e) Imagen filtrada de d, f) Micrografía que muestra la distancia interplanar de la zona delimitada por el recuadro rojo y g) Imagen filtrada de f.

Se adquirió el patrón de difracción (Fig. 32a) de la partícula de la Figura 29b para verificar que la muestra fuera homogénea. Se realizó la indexación encontrando que el patrón de difracción corresponde al TaC cúbico correspondiente a la carta cristalográfica PDF No. 03-005-8264, encontrando los planos (111), (200), (220), (311), (400) y (331).

Para verificar que la información obtenida fuera correcta, se realizó una comparación del patrón de difracción teórico previamente simulado y experimental y se encontró que ambos coinciden, lo que nos indica que el material es TaC cúbico (Fig. 32b).

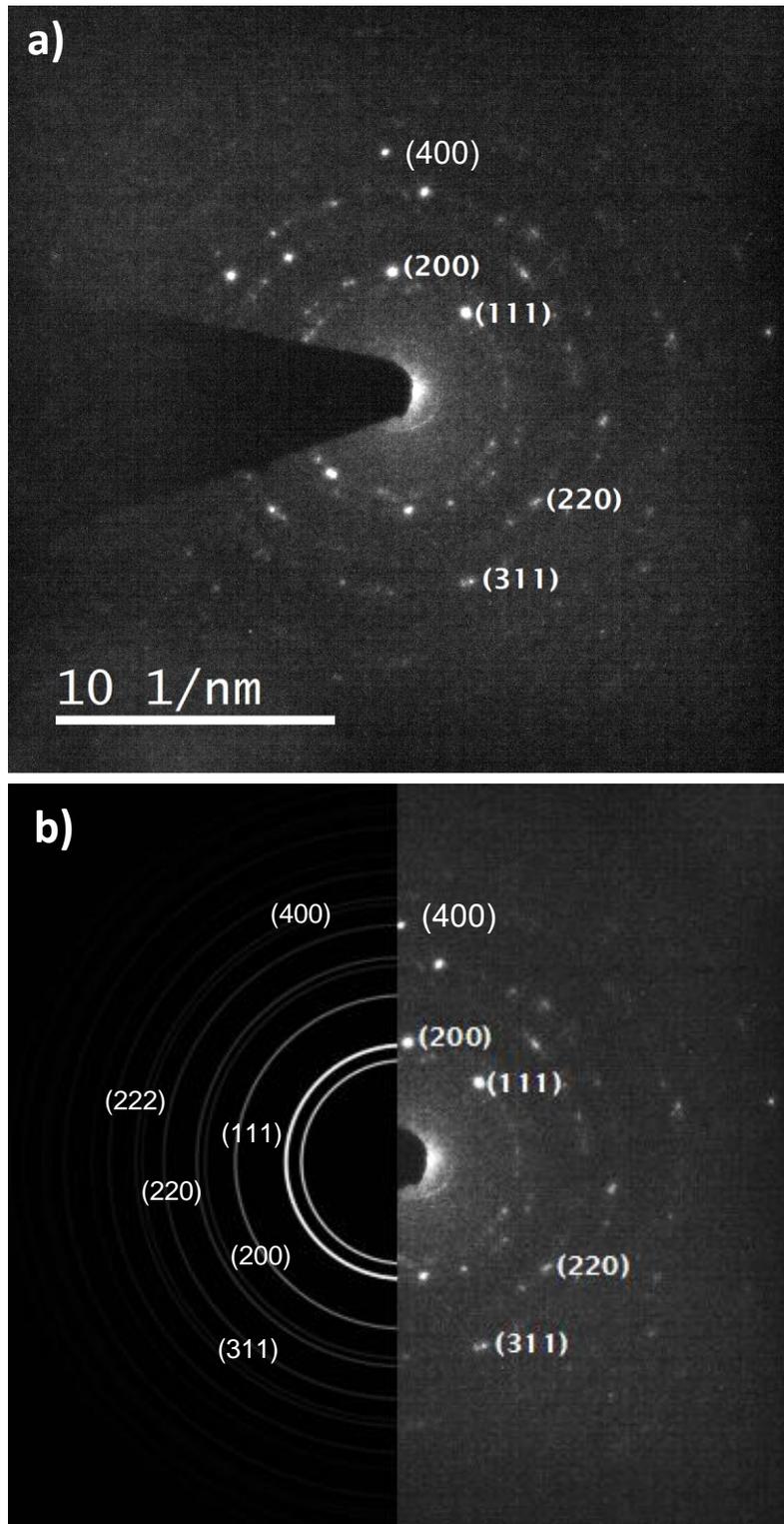


Figura 32. Patrones de difracción de la Figura 29b, a) Patrón de difracción experimental y b) Patrón teórico vs experimental.

En la figura 33a se muestra la micrografía en HR-TEM tomada de la partícula de la Figura 29b, de acuerdo al análisis realizado se encontró que la zona delimitada por el recuadro amarillo (Fig. 33b) tiene una distancia interplanar de 2.2 Å correspondiente al plano (200) del TaC cúbico, se realizó un filtrado de la Figura 33b para reducir el ruido proveniente del fondo de carbono (Fig. 33c) para corroborar las mediciones. La zona delimitada por el recuadro rojo (Fig. 33d) presenta distancias interplanares de 2.5, 2.5 y 2.6 Å, de acuerdo a la tarjeta cristalográfica del TaC cúbico, no hay una distancia interplanar de 2.6 Å, por lo tanto, se realizó una búsqueda de la fase correspondiente y se encontró que dicha distancia corresponde al TaC trigonal con tarjeta cristalográfica PDF No. 04-012-3464, la distancia interplanar corresponde al plano (012), mientras que la distancia interplanar de 2.5 Å corresponde al plano (104). Su imagen filtrada se muestra en la Figura 30e. De acuerdo al análisis realizado, el eje de zona de la partícula es $[42\bar{1}]$.

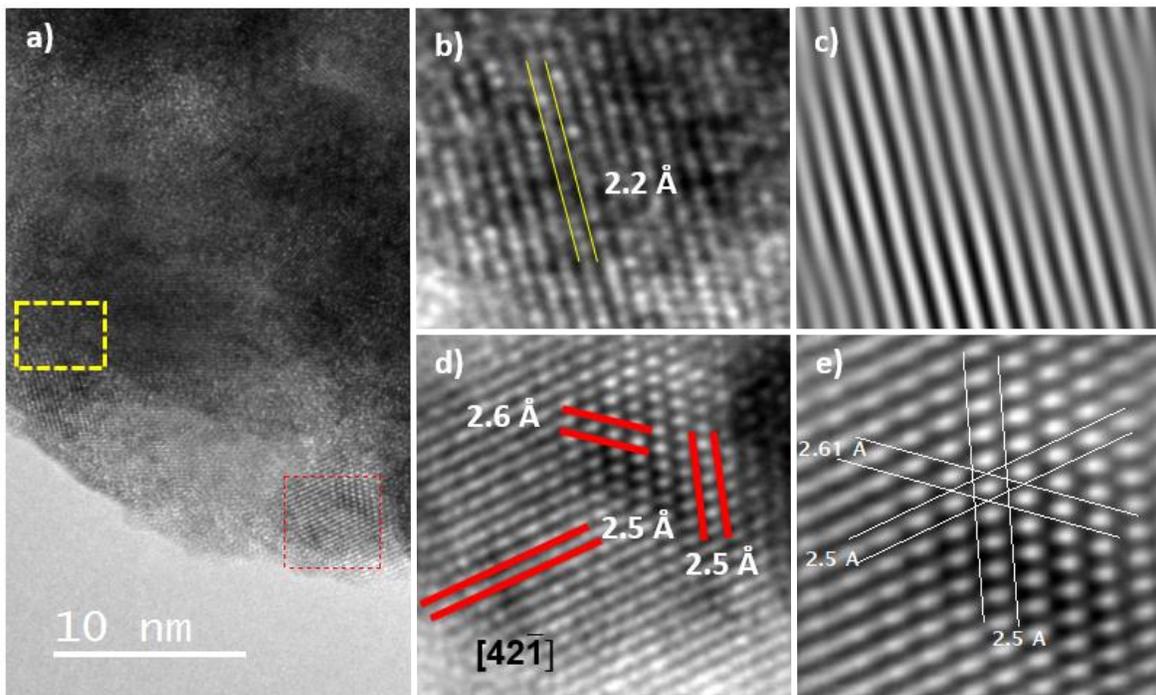


Figura 33. a) Micrografía en alta resolución de la Figura 29b, b) Micrografía que muestra la distancia interplanar de la zona delimitada por el recuadro amarillo, c) Imagen filtrada de b, d) Micrografía que muestra la distancia interplanar de la zona d y e) Imagen filtrada de d.

Se obtuvo el DP (Fig.34a) de la partícula que se muestra en la Figura 29c. Se realizó la indexación y se determinó que corresponde al TaC trigonal con tarjeta cristalográfica PDF No. 04-012-3464, se encontraron los planos (012), (015), (107), (0 1 14) y (0 1 17).

Para corroborar que el análisis fuera correcto se realizó la simulación del DP (Fig. 34b) y su comparación (Fig. 34c) en la que podemos observar que los anillos presentan un buen ajuste.

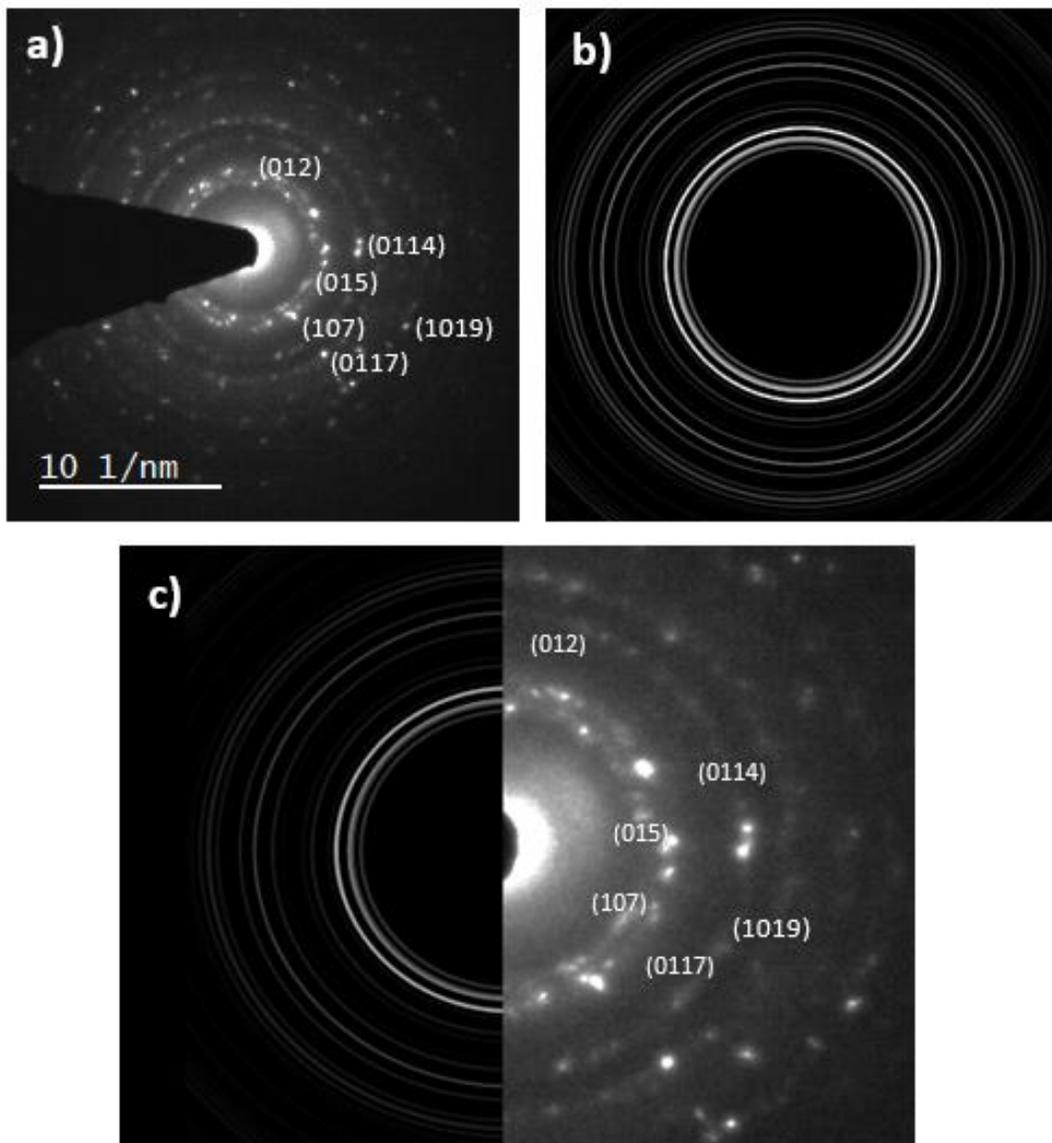


Figura 34. Patrones de difracción de la Figura 29c, a) Patrón de difracción experimental, b) Patrón de difracción simulado y c) Patrón de difracción teórico vs experimental.

En la figura 35a se muestra la micrografía en HR-TEM tomada de la partícula de la figura 29c, de acuerdo al análisis realizado se encontró que la zona delimitada por el recuadro rojo (Fig. 35b) tiene distancias interplanares de 2.5 y 2.6 Å correspondientes a los planos (104) y (012) respectivamente del TaC trigonal con tarjeta cristalográfica PDF No. 04-012-3464, se realizó un filtrado de la Figura 35b para reducir el ruido proveniente del fondo de carbono (Fig. 35c), así mismo, se realizaron las mediciones pertinentes para corroborar que fueran correctas. Además, en la Figura 35d, se muestra las mediciones de los ángulos que nos permite verificar que se trate de los planos mencionados. Por lo tanto el eje de zona en la que está orientada la partícula es $[42\bar{1}]$.

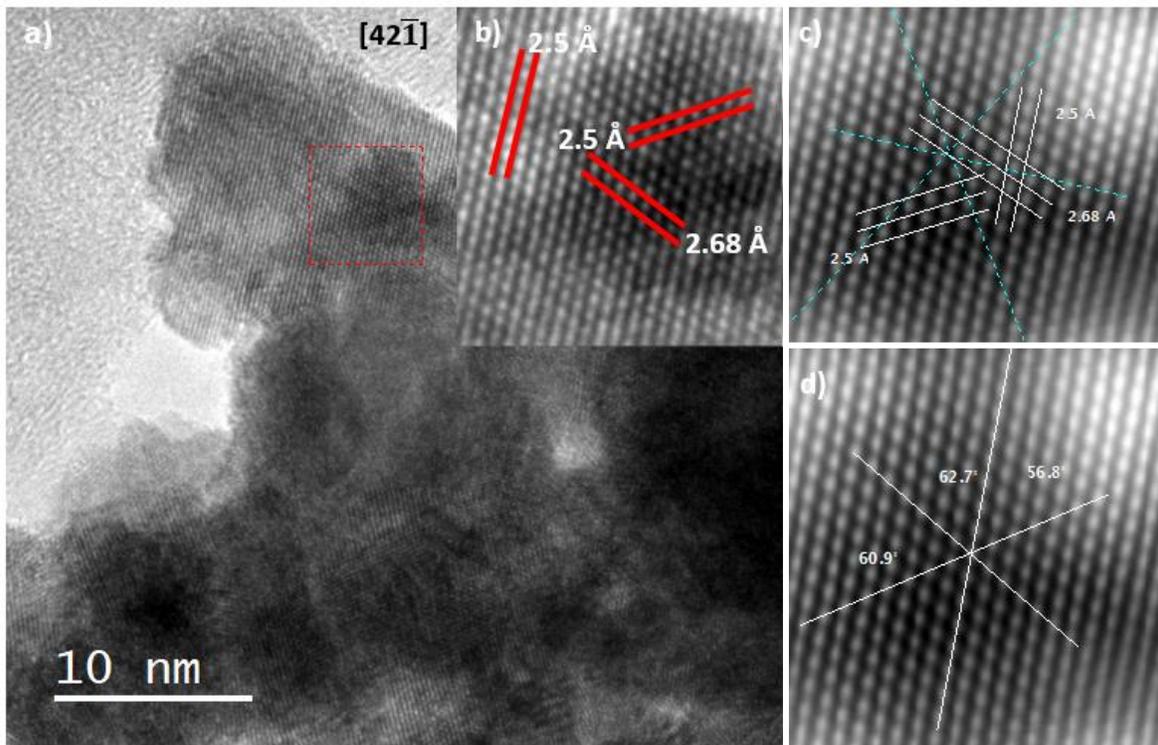


Figura 35. a) Micrografía en alta resolución de la Figura 29c, b) Micrografía que muestra la distancia interplanar de la zona delimitada por el recuadro rojo, c) Imagen filtrada de b, d) Micrografía que muestra los ángulos entre planos.

8.1.5 Síntesis por arco eléctrico.

Para realizar el estudio de dureza Vickers por microindentación se requieren muestras sólidas para llevar a cabo las mediciones. La muestra 1 obtenida por MM se encuentra en polvo, por lo que se requiere un método de síntesis que nos permita fundir la muestra y formar una pastilla. Ya que el TaC presenta un elevado punto de fusión⁵⁵ (3880 °C), la muestra 1 sintetizada por MM se fundió utilizando arco eléctrico debido a que dicha técnica alcanza temperaturas de hasta 4000 °C²⁸.

En la Figura 36 se muestran las pastillas obtenidas de la muestra 1. Podemos observar que estas presentan una morfología esférica y que no presentan rugosidad.

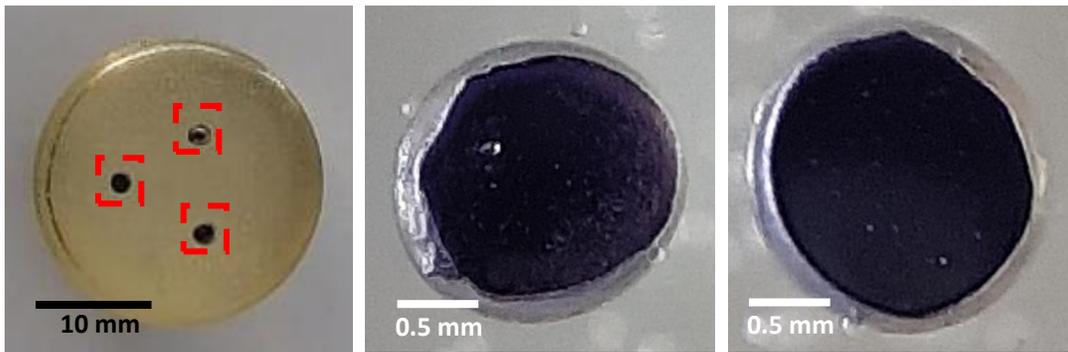


Figura 36. Pastillas de la muestra 1 obtenidas por arco eléctrico montadas en resina.

8.1.6 Dureza Vickers.

Para conocer la dureza del material se realizó un estudio de dureza Vickers por microindentación. El ensayo utilizó distintas cargas (0.49, 0.98, 2.94, 4.9 y 9.8 N), se realizaron 5 pruebas por carga y se obtuvo el promedio de estas. En la Fig. 37 se muestra la gráfica de dureza Vickers obtenida.

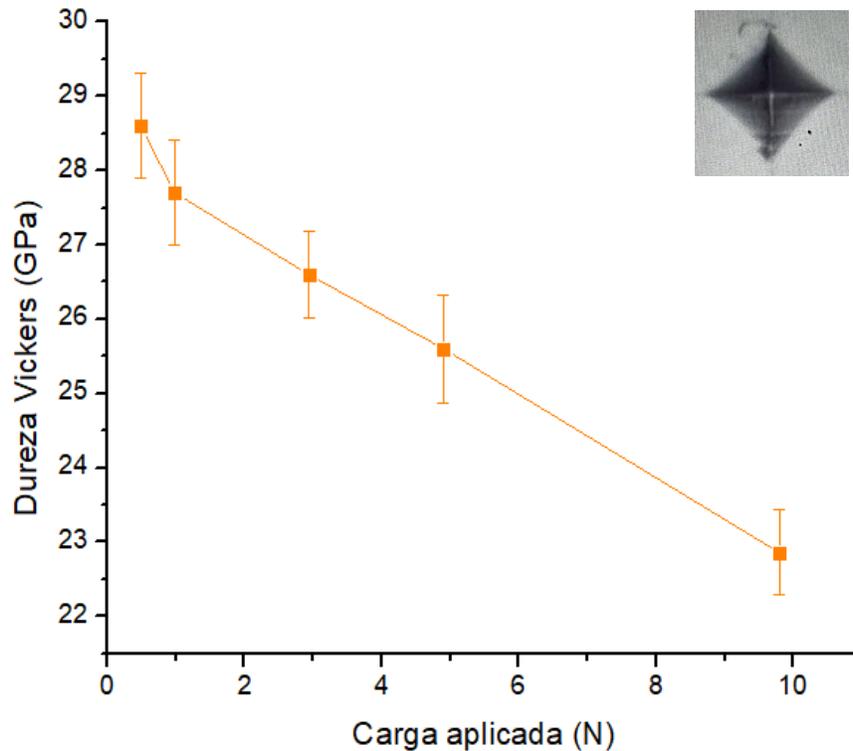


Figura 37. Dureza Vickers por microindentación de la muestra 1 sintetizada por molino planetario de bolas.

Podemos observar que la dureza disminuye conforme aumenta la carga, este Efecto de Tamaño de Indentación por sus siglas en inglés (ISE) es conocido como ISE normal. El efecto ISE se ha observado en distintos materiales como el diamante y algunas cerámicas⁵⁸. Existen 2 tipos de ISE:

- ISE normal: la dureza aparente se incrementa conforme disminuye la carga.
- ISE inverso: la dureza incrementa conforme aumenta la carga.

Se ha reportado que al aplicar cargas bajas en la indentación, no hay un valor constante de dureza, mientras que al aplicar cargas elevadas la dureza es constante y prevalece⁵⁹.

En el ensayo Vickers la carga máxima es de 9.8 N, de acuerdo a los resultados obtenidos, la dureza Vickers del material a 9.8 N es de 22.86 ± 0.57 GPa. Lo que nos indica que la muestra 1 sintetizada por molino planetario de bolas pertenece a los materiales duros.

Rezaei et al., sintetizaron TaC a 2000 °C y a una presión de 40 MPa, obteniendo una dureza Vickers de 15.7 GPa⁶⁰.

Utilizando una síntesis de SPS a 1700 °C y a una presión 30 MPa Limeng et al. sintetizaron TaC dando como resultado una dureza Vickers de 15.5 GPa⁶¹.

Con prensado caliente, Xiaohong et al. sintetizaron TaC a 2300°C, obteniendo una dureza Vickers de 14.1 GPa y añadiendo polvos de B₄C incrementaron la dureza a 16.3 GPa⁶².

Al comparar la dureza obtenida con los valores antes mencionados, podemos observar que la muestra 1 presenta una mayor dureza, sin embargo, sería importante realizar un estudio que nos permitiera medir la dureza de la muestra 1 sin necesidad de fundirla, ya que el tratamiento térmico que se le aplicó podría estar influyendo en la medición. Un estudio de nanoindentación nos permitiría realizar los ensayos correspondientes de dureza ya que con este se pueden realizar mediciones en películas delgadas, polvos y partículas pequeñas, no obstante, no se cuenta con un equipo de nanoindentación por lo que se planea a futuro realizar dicho análisis.

8.2 TaC sintetizado por molino vibratorio de bolas (Muestra 2).

8.2.1 Difracción de Rayos X.

La síntesis por MM de la muestra 2 se monitoreó por XRD. Los difractogramas obtenidos a 0, 60, 120, 180, 240 y 300 min se muestran en la Figura 38. Se realizó un análisis para identificar las fases presentes utilizando la base de datos PDF-4+ 2019. En el tiempo 0 se presentan picos característicos del Ta tarjeta cristalográfica PDF No. 01-089-4901 (Grupo espacial $Im\bar{3}m$ No.229) y grafito con tarjeta cristalográfica PDF No. 00-025-0284 (Grupo espacial P_6/mmc No.194). En el tiempo 60 el Ta comenzó a perder cristalinidad y los picos del grafito desaparecieron, lo que nos indica que se volvió amorfo, además se identificaron picos de WC con tarjeta cristalográfica PDF No. 00-051-0939 (Grupo espacial $P\bar{6}m2$ No. 187) provenientes del método de síntesis (Tazón y bolas). A partir del tiempo 120 los picos característicos del Ta pierden intensidad hasta desaparecer, lo que nos indica que el material se amorfizó, asimismo los picos del WC se intensifican y la fase de TaC con tarjeta cristalográfica PDF No. 03-065-8264 (Grupo espacial $Fm\bar{3}m$ No.225) comienza a formarse. Cabe mencionar que a partir del minuto 120 para acelerar el proceso de síntesis se agregaron semillas de TaC.

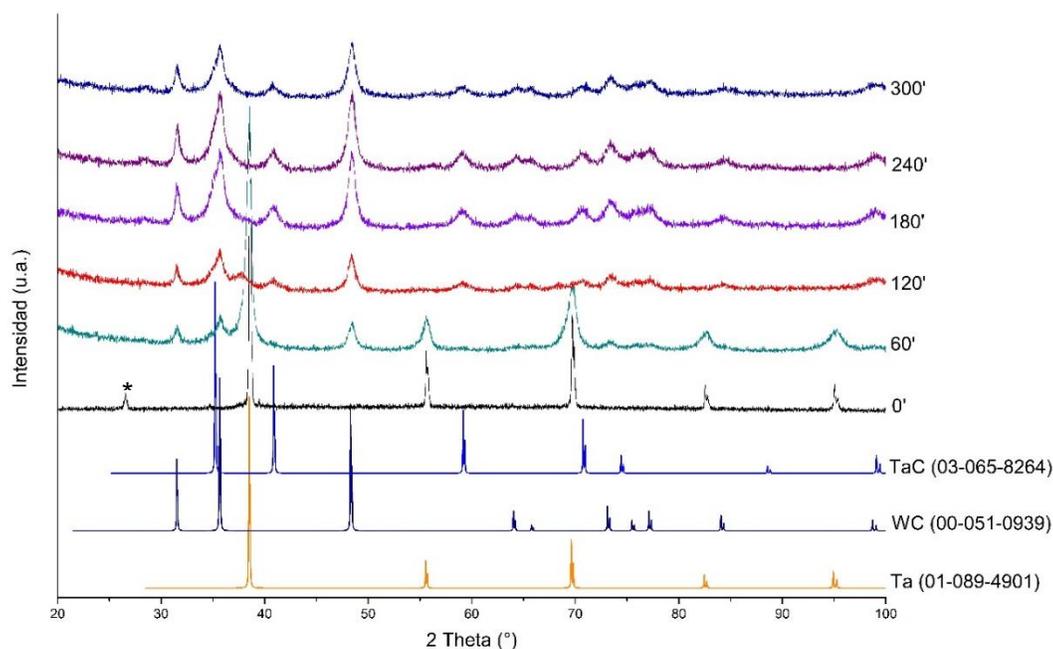


Figura 38. Difractograma de la muestra 2 obtenido a diferentes tiempos de molienda mecánica (* Pico característico del grafito PDF No. 00-025-0284).

8.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.

Con la finalidad de observar los cambios en la morfología de la muestra 2 a través del proceso de síntesis, se realizaron análisis de SEM a los 0, 180 y 300 min. En la Figura 39 se muestran las micrografías obtenidas a 0 min. En la micrografía obtenida por SE (Fig. 39a) podemos notar partículas semiesféricas de distintos tamaños que tienden a formar aglomerados y láminas delgadas. En la Figura 39b podemos observar la micrografía obtenida por BSE, en la que se percibe una diferencia de contraste entre las partículas semiesféricas y las láminas delgadas. Ya que la señal de BSE nos brinda información de contraste por número atómico, podemos identificar que las partículas semiesféricas son de Ta ya que presentan brillo, aunado al hecho de que tiene mayor número atómico (73) y que las láminas delgadas son de grafito (Número atómico 6) por lo que aparecen oscuras. Dicho análisis se corroboró con EDS.

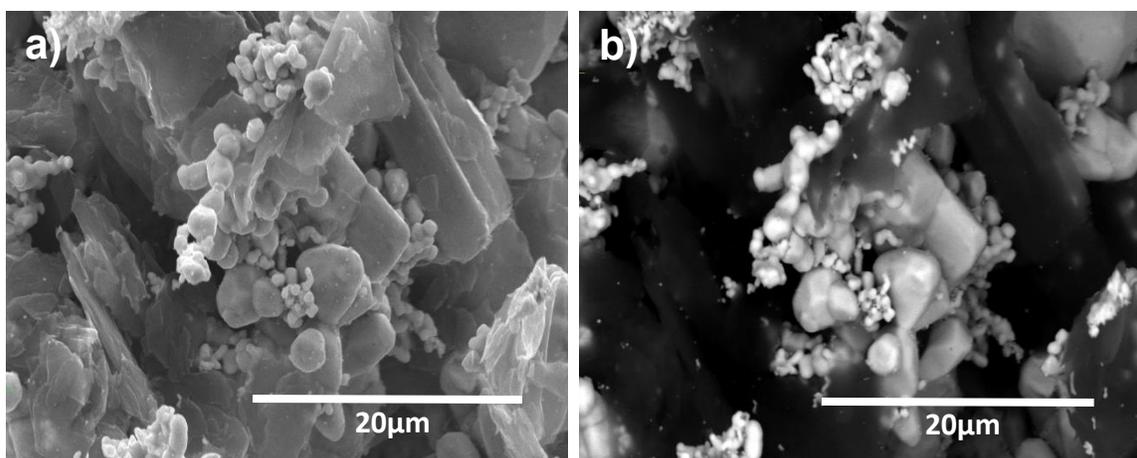


Figura 39. Micrografías de la muestra 2 tiempo 0, a) SE y b) BSE, obtenidas a 25 keV.

En la Figura 40 se muestran los análisis de EDS obtenidos de distintas zonas de la Figura 40a. El espectro del área 1 (Fig. 40b) obtenido de la Figura 40a delimitado por el cuadro rojo, presenta picos característicos de los elementos C, O y Ta, a pesar de que el análisis se realizó en partículas de Ta, se manifiesta la señal de C, esto se debe a que las partículas de Ta se encuentran encima de las láminas de grafito, la señal del O puede atribuirse a una oxidación superficial del material.

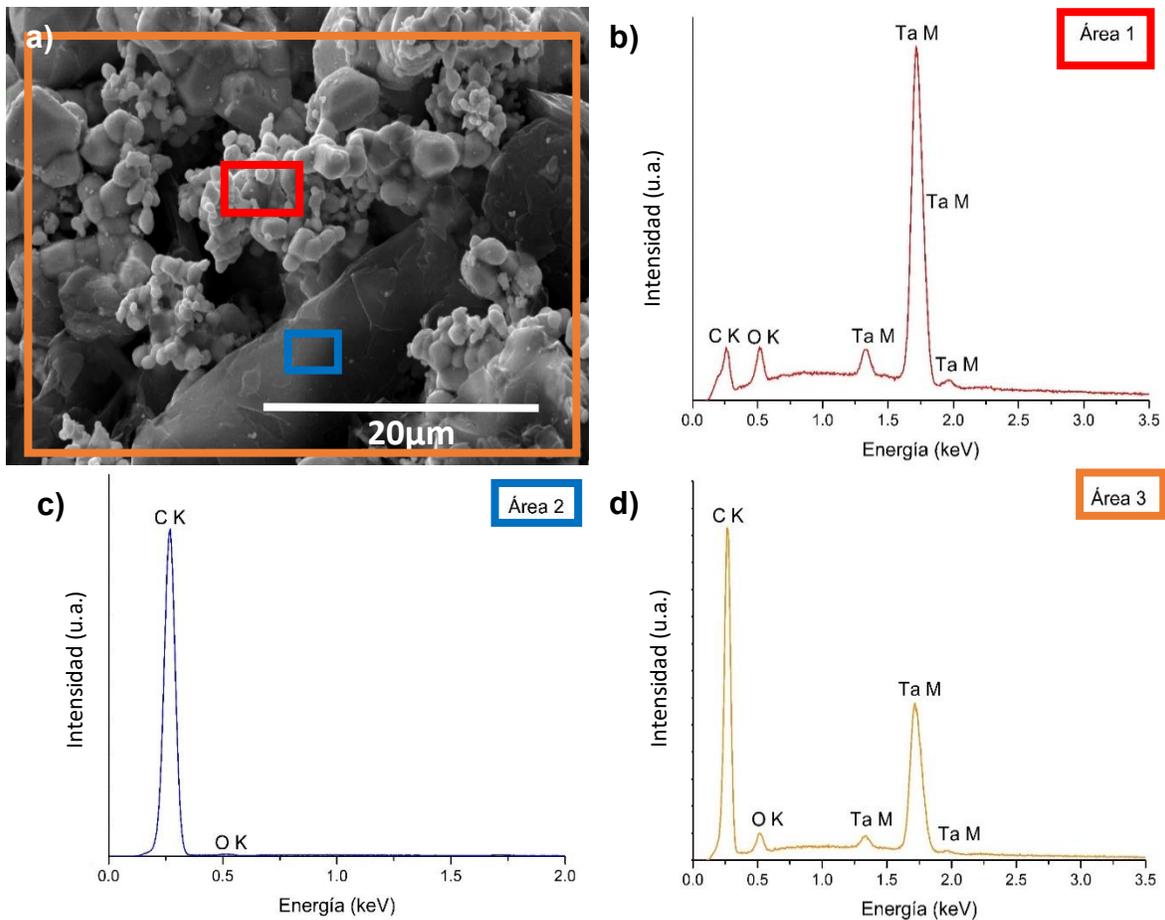


Figura 40. Espectros EDS. a) Partículas de Ta y grafito, b) Espectro EDS del área 1, c) Espectro EDS del área 2 y d) Espectro EDS del área 3, tomados a 5 keV.

El espectro del área 2 (Fig. 40c) obtenido de la Figura 40a delimitado por el recuadro azul, presenta solamente picos característicos del C y O, esto corrobora el análisis de BSE debido a que el estudio de EDS se realizó en la lámina de grafito.

El espectro del área 3 (Fig. 40d) obtenido de la Figura 36a delimitado por el recuadro naranja, presenta picos correspondientes al C, O y Ta, esto nos indica que en la muestra sólo se presentan dichos elementos, siendo el O una oxidación superficial.

El análisis semicuantitativo obtenido de las distintas áreas se presenta en la Tabla 10, en el cual podemos corroborar lo discutido en BSE y EDS. Observamos que en la muestra sólo tenemos C, O y Ta, además en el área 1 se presentan en altas concentraciones el C y Ta, mientras que en el área 2 se tiene en su totalidad C, por último en el área 3 en la cual se realizó un análisis general y debido a que había

láminas de mayor tamaño y en mayor concentración el C aparece en concentraciones elevadas.

Tabla 10

Análisis semicuantitativo por EDS del tiempo 0.

Área	Elemento	% Peso	% Atómico	% Error
1	C K	7.3	47.8	9.0
	O K	2.6	13.1	8.9
	Ta M	89.9	39.0	5.8
2	C K	98.9	99.2	3.7
	O K	1.0	0.7	10.6
3	C K	40.1	88.4	6.9
	O K	1.8	3.1	9.9
	Ta M	58.0	8.4	6.5

Las micrografías obtenidas a 180 min se muestran en la Figura 41. En la micrografía obtenida por SE (Fig. 41a) podemos notar que las partículas no presentan una morfología definida y que tienden a formar aglomerados, haciendo una comparación del tiempo 0 con el tiempo 180 podemos notar que no se aprecian láminas de grafito, resultado que concuerda con XRD pues en el tiempo de síntesis 180 el grafito se amorfizó y comienza a formarse el TaC. En la Figura 41b podemos observar la micrografía obtenida por BSE, en la cual no se percibe una diferencia de contraste en las partículas debido a que en la muestra tenemos partículas de TaC y WC y como se mencionó anteriormente el contraste por número atómico es imperceptible debido a que los números atómicos del Ta y W son contiguos.

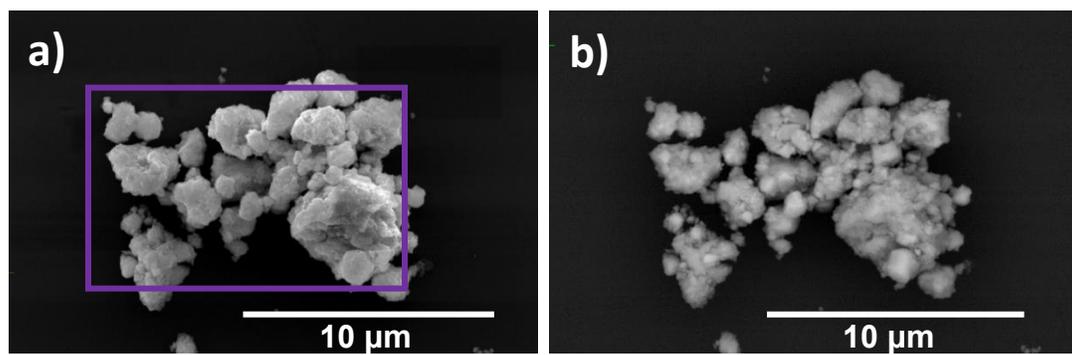


Figura 41. Micrografías de la muestra 2 a un tiempo de 180, a) SE y b) BSE, obtenidas a 25 keV.

En la Figura 42 se muestra el análisis de EDS obtenido de la zona delimitada por el cuadro morado de la Figura 41a, el espectro presenta picos característicos de los elementos C, O, Co, Ta, Si y W, las señales derivadas del W y Co se atribuyen al proceso de síntesis provenientes de las bolas y del tazón de molienda, la señal del Si al sustrato en el cual se montó la muestra, mientras que la señal del O puede atribuirse a una oxidación superficial del material.

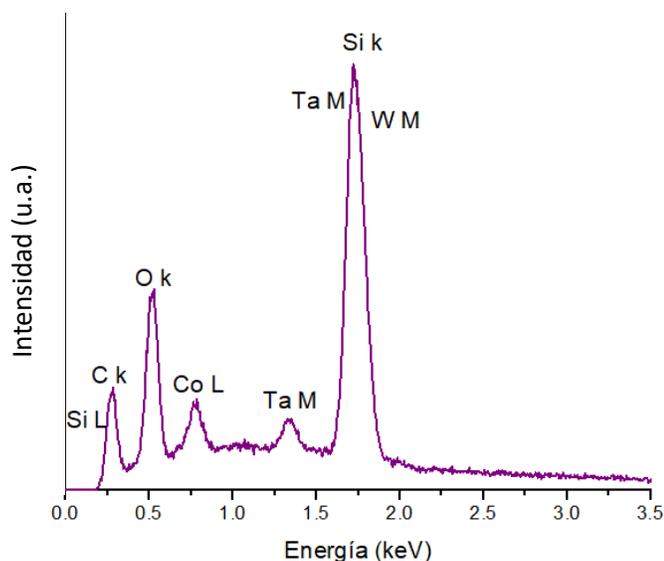


Figura 42. Espectro EDS obtenido del cuadro morado de la Figura 41a, tomado a 5 keV.

El análisis semicuantitativo obtenido de la Figura 41a se presenta en la Tabla 11, podemos observar que el W y el Co se presentan en proporciones menores al resto de los elementos debido a que el tiempo de molienda es de 180 min por lo que el desgaste que hay en las bolas y el tazón es mínimo.

Tabla 11

Análisis semicuantitativo por EDS de la muestra 2 a 180 min.

Elemento	% Peso	% Atómico	% Error
C K	7.4	30.2	9.7
O K	10.0	30.7	8.1
Co L	1.8	1.4	16.2
Ta M	55.2	14.8	7.1
Si K	10.7	18.7	8.1
W M	14.6	3.8	10.2

Las micrografías obtenidas a 300 min se muestran en la Figura 43. La micrografía obtenida por SE (Fig. 43a) nos indica que las partículas no presentan una morfología definida y que tienden a formar aglomerados, comparando con la síntesis del tiempo 180 podemos notar que la morfología de estas no ha cambiado, así mismo no se ven láminas de grafito, resultado que concuerda con XRD pues a 300 min ya no hay picos característicos de Ta y C, además la fase de TaC ya está formada así como los picos de WC se identificaron. En la Figura 43b podemos observar la micrografía obtenida por BSE, en la cual al igual que en el tiempo 180 no se percibe una diferencia de contraste en las partículas.

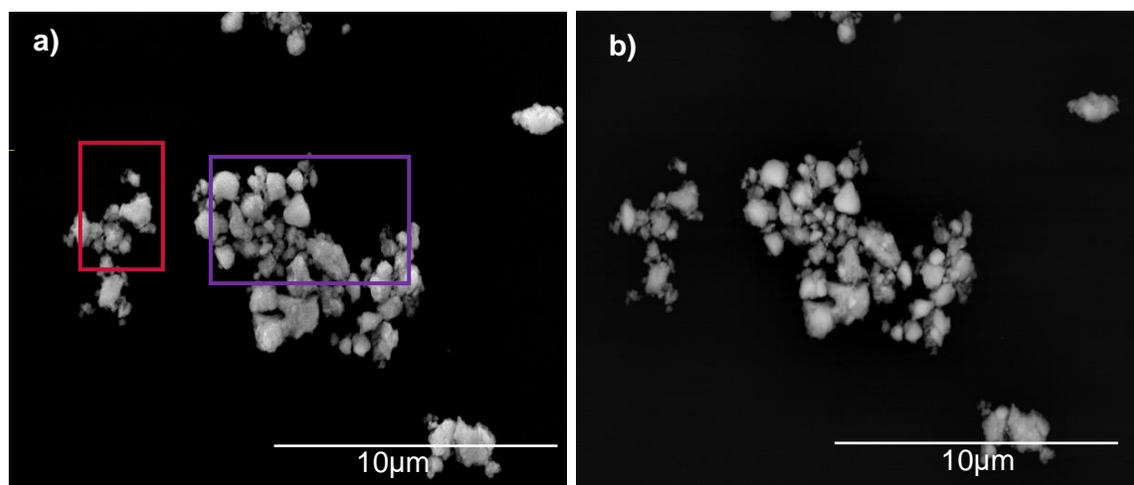


Figura 43. Micrografías de la muestra 2 tiempo 300, a) SE y b) BSE, obtenidas a 25 keV.

En la Figura 44 se muestran los análisis de EDS obtenidos de las zonas que se muestran en la Figura 43a. Los espectros delimitado por el recuadro rosa (Fig. 44a) y morado (Figura. 44b) presentan picos característicos de los elementos C, O, Co, Ta, Si y W, las señales derivadas del W y Co se atribuyen al proceso de síntesis provenientes de las bolas y del tazón de molienda, la señal del Si al sustrato en el cual se montó la muestra, mientras que la señal del O puede atribuirse a una oxidación superficial del material.

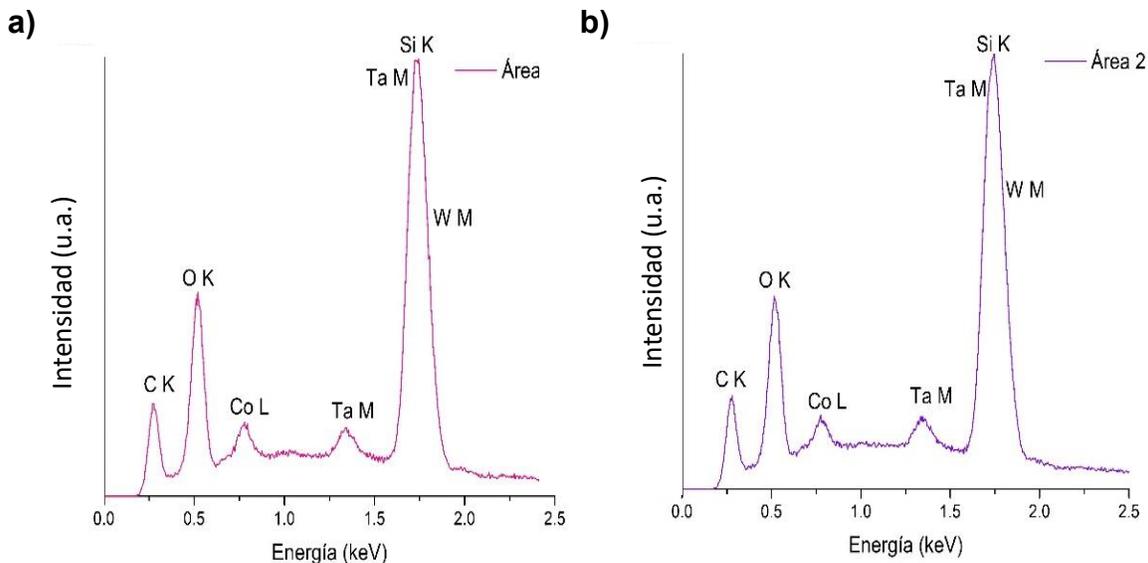


Figura 44. Espectros EDS obtenidos de la Figura 43a a) Cuadro rosa y b) Cuadro morado, tomados a 5 keV.

Los análisis semicuantitativos obtenidos de la Figura 43a de las áreas se presentan en la Tabla 12, podemos observar que el W y el Co se presentan en proporciones menores al resto de los elementos debido a que se identificó que las partículas de mayor tamaño son de WC provenientes del desgaste que hay en las bolas y el tazón y el análisis se realizó sobre partículas pequeñas.

Tabla 12

Análisis semicuantitativo completo por EDS de la muestra 2 a 300 min.

Área	Elemento	% Peso	% Atómico	% Error
1	C K	6.9	26.2	9.7
	O K	9.8	27.8	7.6
	Co L	0.7	0.5	23.5
	Ta M	45.2	11.3	6.9
	Si K	18.2	29.3	6.8
	W M	18.9	4.6	8.0
2	C K	7.3	25.7	10.0
	O K	9.0	23.7	7.8
	Co L	0.1	0.1	62.1
	Ta M	34.5	7.9	7.2
	Si K	24.8	37.0	6.4
	W M	24.0	5.4	7.6

Para corroborar que la estequiometría del TaC y WC fuera correcta se realizó un análisis de EDS cuantificando los elementos C, Ta y W para las áreas 1 y 2 como se muestra en la Tabla 13. Para calcular las estequiometrías del TaC y WC se tomó en cuenta el % atómico de los elementos. Para el área 1 suponiendo que la relación 1:1 del TaC y WC se cumple, queda un residuo de C de 4.79%, este excedente se puede atribuir a materia prima que se amorfizó y no reaccionó o al ambiente (CO o CO₂).

Mientras que para el área 2 suponiendo que las relaciones para el TaC y WC se cumplen, queda un residuo de C de 2.87% este excedente se puede atribuir a materia prima que se amorfizó y no reaccionó o al ambiente (CO o CO₂).

Comparando las muestras 1 y 2, podemos observar que el excedente de C en el caso de la muestra 2 es menor, por lo que se puede intuir que el C excedente presente en las muestra 1 es debido a una contaminación o al ambiente, ya que estas muestras tienen un mayor tiempo desde que fueron sintetizadas.

Tabla 13

Análisis semicuantitativo por EDS de la muestra 2 a 300 min.

Área	Elemento	% Peso	% Atómico	% Error
1	C K	6.7	52.4	9.4
	Ta M	66.7	34.2	6.2
	W M	26.3	13.3	7.7
2	C K	6.5	51.4	9.5
	Ta M	60.3	31.5	6.2
	W M	33.1	17.0	7.2

8.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Se obtuvieron imágenes en BF para conocer la morfología del material, las micrografías se muestran en la Figura 45, podemos observar que la muestra 2 tiende a formar aglomerados y no presenta una forma definida, corroborando el análisis de SEM.

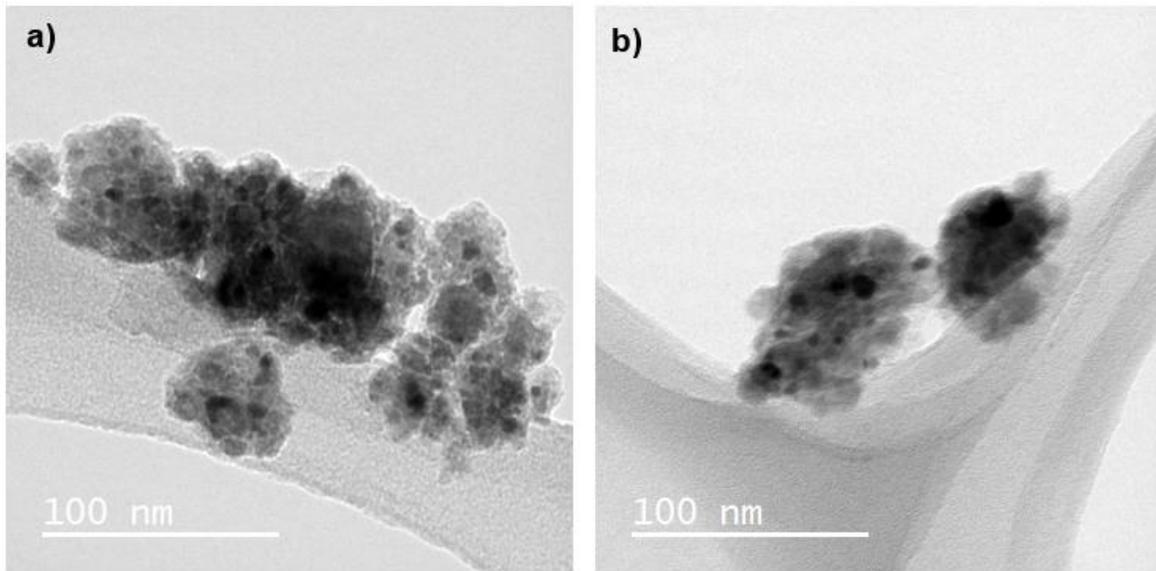


Figura 45. Micrografías de la muestra 2 tomadas en BF a 300 keV.

Para complementar el análisis de estructura realizado, se obtuvo DP de la partícula de la Figura 45a. Se observó un DP correspondiente a un material policristalino.

Se realizó la indexación del DP (Fig.46a) y se determinó que corresponde al TaC con tarjeta cristalográfica PDF No. 03-005-8264, lo que coincide con el análisis de XRD. Al realizar la indexación se encontraron los planos (111), (200), (220), (311) y (400).

Para corroborar que la información obtenida fuera la correcta, se realizó una simulación del patrón de difracción con el programa MacTempasX (Fig. 46b), en el cual podemos observar el patrón de difracción de anillos característico de dicho material. Se realizó la comparación del patrón de difracción simulado y experimental y se encontró que los anillos de ambos coinciden, lo que nos indica que el material efectivamente es TaC cúbico (Fig. 46c).

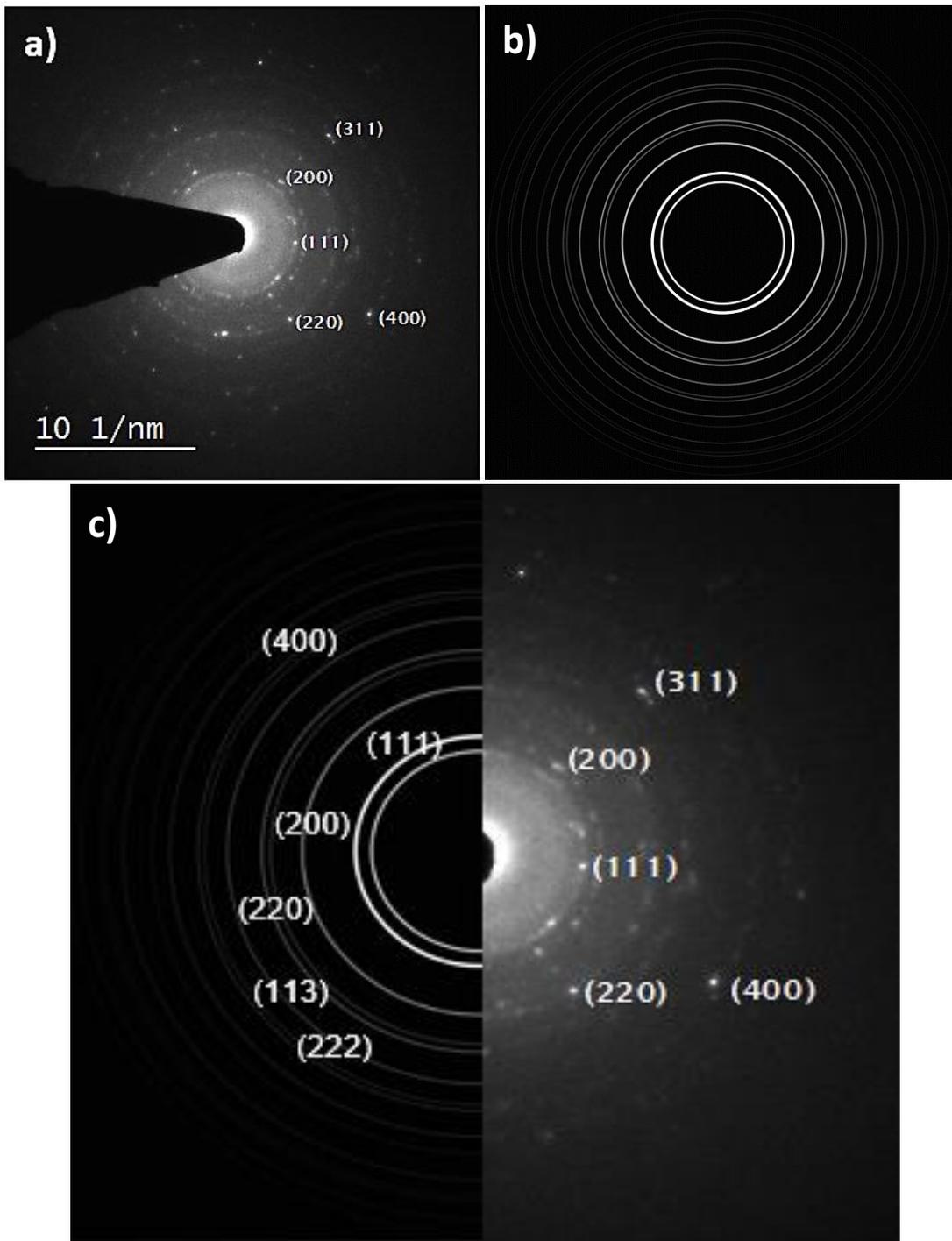


Figura 46. DP de la muestra 2, a) Patrón de difracción experimental, b) Patrón de difracción simulado y c) Patrón simulado vs experimental.

En la Figura 47a se muestra la micrografía en HR-TEM tomada de la partícula de la Figura 45a, de acuerdo al análisis realizado se encontraron las distancias interplanares 2.2 y 2.5 Å correspondiente a los planos (200) y (111) respectivamente del TaC cúbico con tarjeta cristalográfica PDF No.03-065-8264. Además se realizó un filtrado de la imagen (Fig.43b) para reducir el ruido con el programa Digital Micrograph y se realizaron las mediciones para corroborar que fueran correctas. Asimismo, se comprobaron que los ángulos coincidieran y se determinó que el eje de zona en el que se encuentra orientado la partícula es $[01\bar{1}]$.

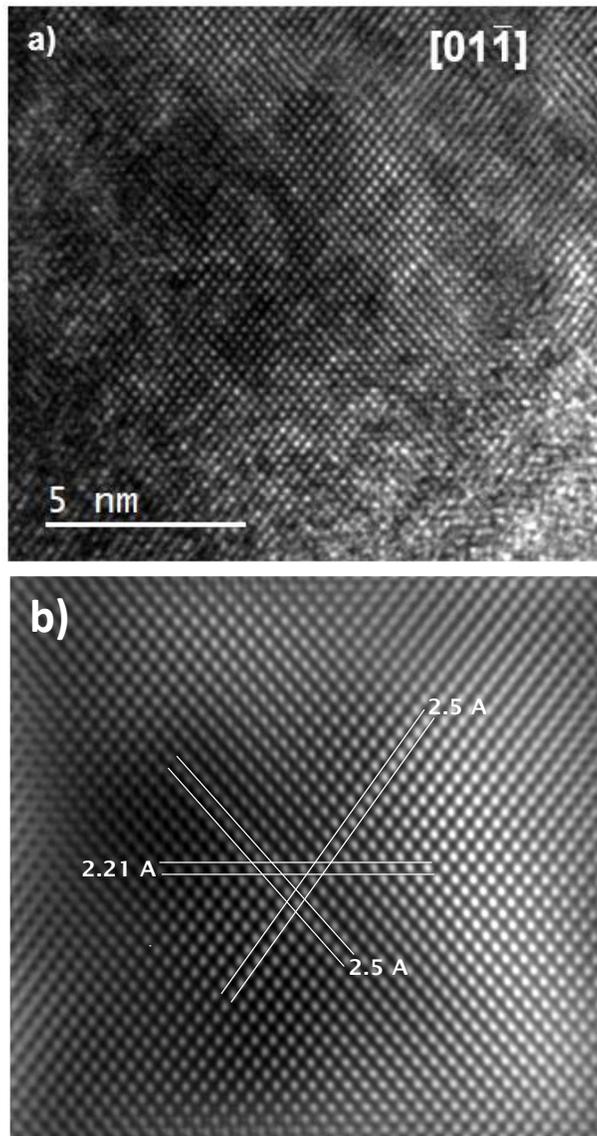


Figura 47. a) Micrografía de la muestra 2 en alta resolución de la Figura 45a y b) Imagen filtrada de a.

Se adquirió el DP (Fig. 48a) de la partícula de la Figura 45b. Se realizó la indexación encontrando que el patrón de difracción corresponde al WC correspondiente a la carta cristalográfica PDF No. 00-051-0939, encontrando los planos (001), (110) y (111).

Para corroborar que la información obtenida fuera la correcta, se realizó la simulación del patrón de difracción con los planos y distancias interplanares correspondientes (Fig. 48b). Se hizo la comparación de los DP teórico y experimental (Fig. 48C) y se encontró que ambos coinciden, lo que nos indica que el material es WC.

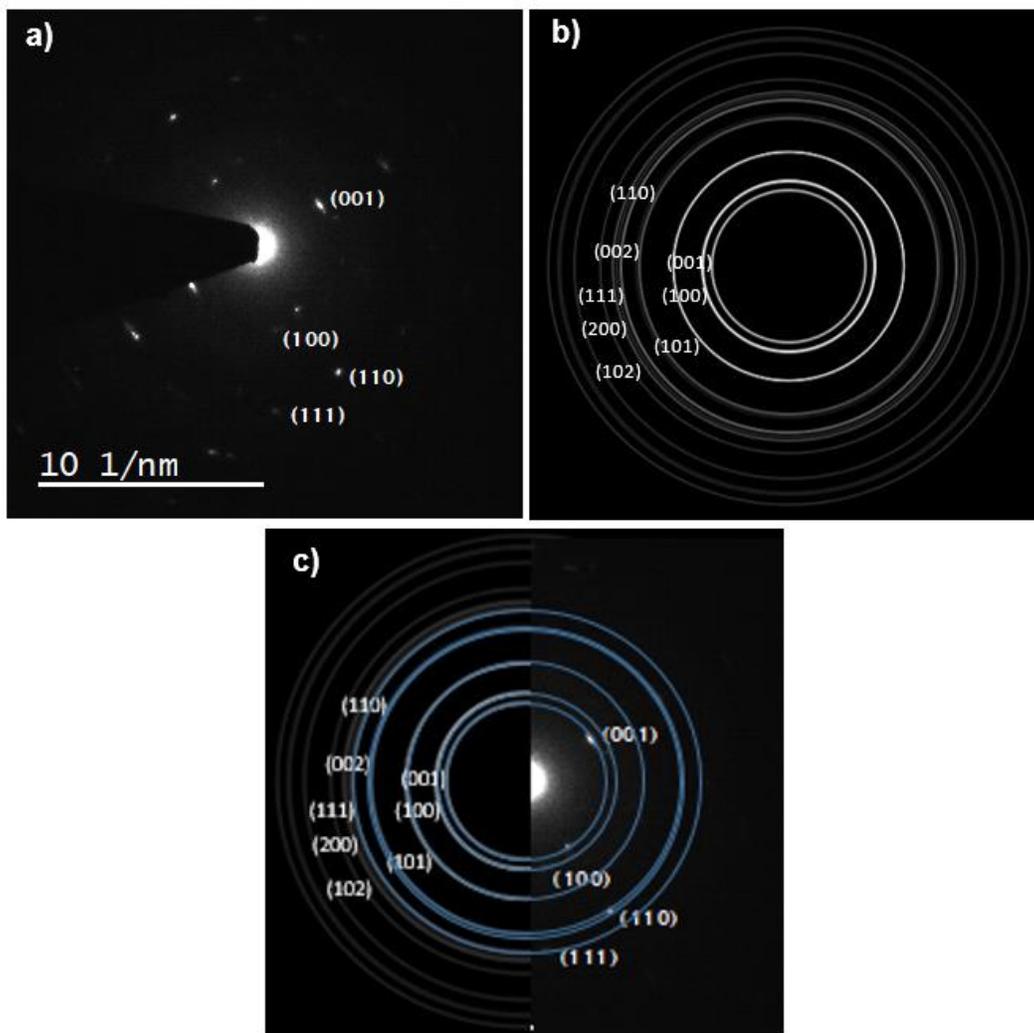


Figura 48. a) Patrón de difracción del WC, b) Patrón de difracción simulado con los planos y distancias interplanares correspondientes, c) Patrón de difracción teórico y d) Patrón teórico vs experimental.

Cabe mencionar que en la muestra 1 no se encontró presencia del WC, sin embargo, como el tiempo de síntesis fue mayor en la muestra 2, el desgaste del tazón y bolas se incrementó, por lo que el WC se encuentra en mayor proporción.

En la Figura 49a se muestra la micrografía de la partícula de la Figura 45b en alta resolución, de acuerdo al análisis realizado se encontró que la partícula presenta distancias interplanares de 2.8 Å correspondientes al plano (100) del WC PDF No. 00-051-0939, se realizó un filtrado de la Figura 49b para reducir el ruido proveniente del fondo de carbono (Fig. 49c), en la cual se realizaron las mediciones pertinentes para corroborar los resultados. De acuerdo al análisis realizado la partícula es vista desde un eje de zona [010].

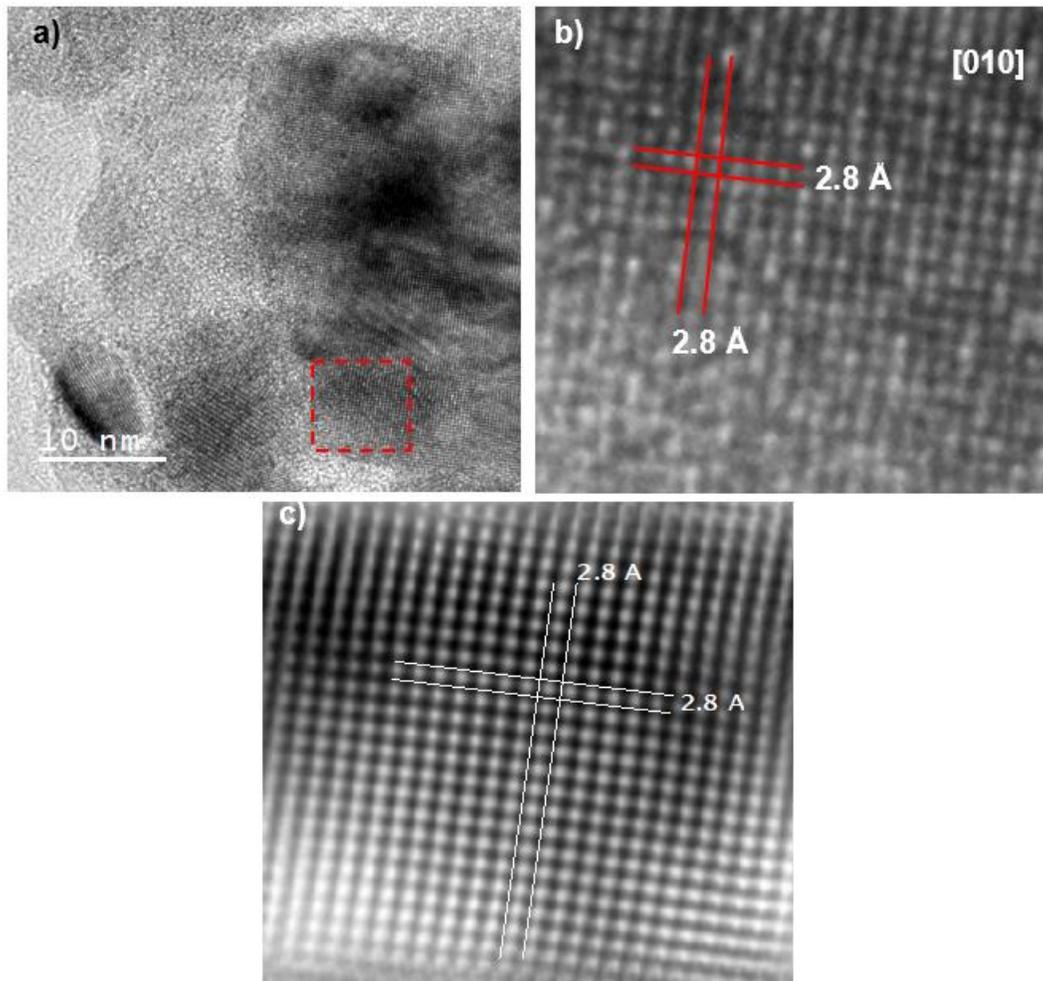


Figura 49. a) Micrografía del WC en alta resolución de la Figura 45b, b) Micrografía que muestra la distancia interplanar de la zona delimitada por el recuadro rojo y c) Imagen filtrada de b.

8.2.4 Síntesis por arco eléctrico.

Para realizar el estudio de dureza Vickers por microindentación se sintetizó por arco eléctrico la muestra 2 obtenida por MM.

En la Figura 50 se presentan las pastillas obtenidas de la muestra 2. Podemos observar que presentan rugosidad, porosidad y que tienden a formar láminas de morfología indefinida, esto se puede atribuir a que presentan en mayor proporción partículas de WC ya que el tiempo de síntesis por MM es de 300 min y el desgaste de las bolas y el tazón de molienda es superior, por lo que la morfología de las pastillas es distinta a las de la muestra 1. Cabe mencionar que al realizar la síntesis por arco eléctrico el tiempo de fundición fue mucho mayor al de la muestra 1.

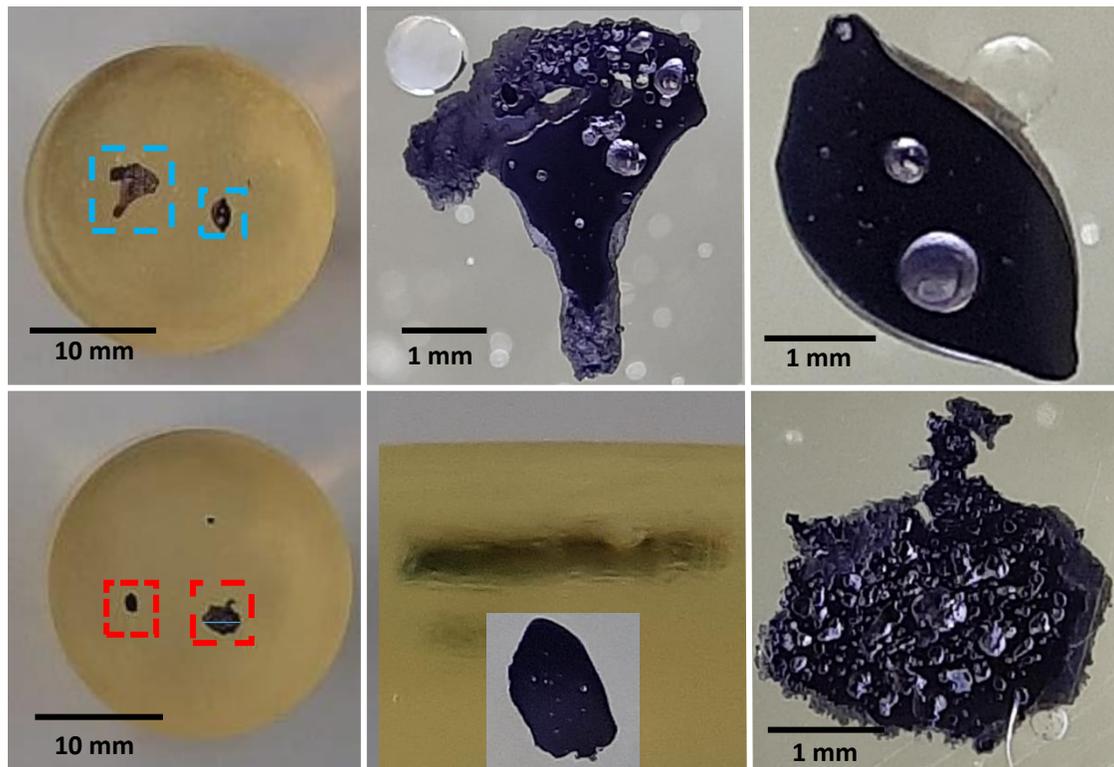


Figura 50. Pastillas de la muestra 2 obtenidas por arco eléctrico montadas en resina.

8.2.5 Dureza Vickers.

Para conocer la dureza del material se realizó un estudio de dureza Vickers por microindentación. El ensayo utilizó distintas cargas (0.49, 0.98, 2.94, 4.9 y 9.8 N), se realizaron 5 pruebas por carga y se obtuvo el promedio de estas. En la Fig. 51 se muestra la gráfica de dureza Vickers obtenida.

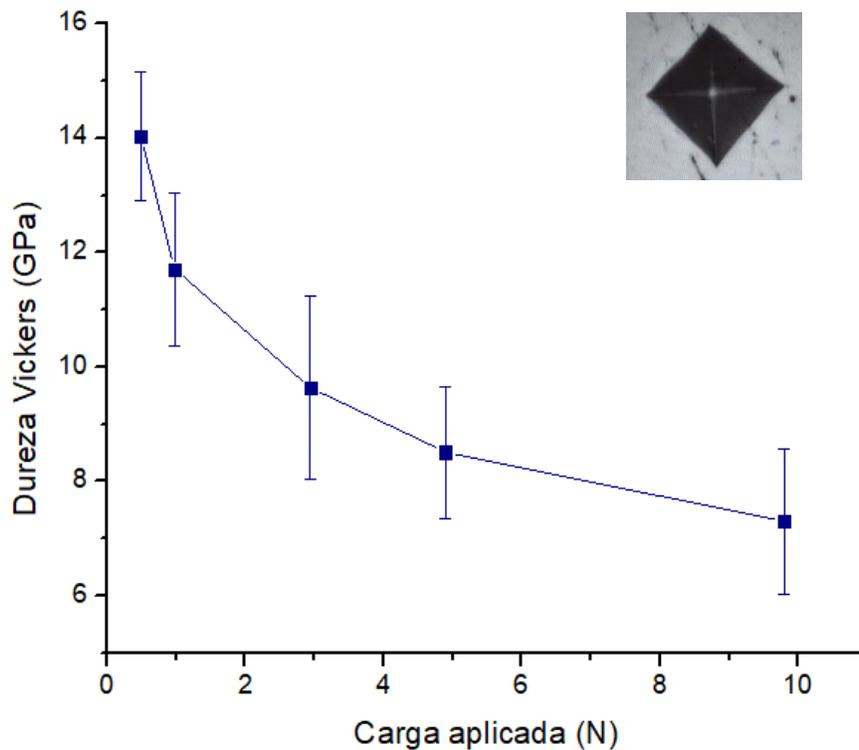


Figura 51. Dureza Vickers por microindentación de la muestra 2 sintetizada por molino vibratorio de bolas.

Podemos observar que la muestra exhibe un efecto ISE al igual que la muestra 1 y que presenta una dureza Vickers de 7.3 ± 1.27 GPa a una carga de 9.8 N.

Con base en lo reportado en la literatura¹³, se clasifica como material duro aquel que presenta una dureza mayor o igual a 10 GPa, por lo tanto, la muestra 2 no entra en dicha categoría, sin embargo, la baja dureza del material se puede atribuir a que al realizar la síntesis por arco eléctrico se formaban pastillas laminares que presentaban porosidad y rugosidad. De acuerdo a la norma ASTM-E384 la textura, la porosidad y la homogeneidad de la muestra afectan los resultados de la medición⁶³, por lo que se requeriría una muestra sin estas características u otro tipo

de ensayo para medir la dureza del material. Sin embargo, todas las muestras que fueron sintetizadas por arco eléctrico presentaron porosidad y textura.

Para resolver el problema de medición se propone el ensayo de nanoindentación ya que con este se pueden realizar mediciones de dureza de películas delgadas, polvos y partículas pequeñas. No obstante, no se cuenta con un equipo de nanoindentación por lo que se plantea a futura realizar dicha medición.

En el presente trabajo se sintetizaron partículas de carburo de tántalo por molienda mecánica en dos tipos de molino: planetario (muestra 1) y vibratorio (muestra 2). Es importante mencionar que el carburo de tántalo se ha obtenido por distintos métodos a altas temperaturas y presiones, Chun Liu et al. sintetizaron TaC mediante métodos sol-gel y SPS utilizando temperaturas de 1600°C ⁵², Ambreen Nisar et al. utilizando la técnica de SPS sintetizaron el TaC a una presión de 50 MPa y a temperaturas mayores a 1600°C ⁴¹, no obstante, logramos sintetizar carburo de tántalo a temperatura y presión ambiente en ambas muestras, lo que resulta de bajos costos de producción.

El tiempo de síntesis de la muestra 2 fue mayor al de la muestra 1, esto se atribuye a que la fuerza centrífuga que se genera en el molino planetario de bolas es extremadamente alta, lo que conlleva a que se genere una energía de molienda elevada que se traduce en tiempos muy cortos de síntesis.

Una vez sintetizadas las muestras, se caracterizaron para determinar sus características y propiedades. El análisis de XRD nos permitió identificar las fases presentes en las muestras, encontrando TaC cúbico y WC hexagonal proveniente del material de molienda (tazón y bolas) en ambas muestras. De acuerdo a diversos estudios, el WC mejora la dureza del material así como sus propiedades catalíticas⁵⁶, por lo que no es un inconveniente tener presencia de este.

Concorde a los resultados a pesar de que las muestras se sintetizaron por distintos molinos, ambas presentaron una morfología indefinida y tienden a formar aglomerados. Gracias al análisis de EDS se identificó que las partículas de mayor tamaño procedían del WC.

El principal hallazgo en la muestra 1 fue que se logró identificar pequeñas partículas de carburo de tántalo trigonal gracias al análisis de TEM, cabe mencionar que dicha

fase no ha sido sintetizada por este método, por lo que sería interesante determinar a futuro si la presencia de esta mejora la dureza del material.

En la muestra 2 se identificaron partículas de WC en el análisis de TEM, las cuales no aparecieron en la muestra 1, esto se atribuye a que el tiempo de síntesis en la muestra 2 fue de 300 min lo que conlleva a un mayor desgaste del material de molienda.

Por lo que de acuerdo a las caracterizaciones realizadas en ambas muestras, podemos determinar que la diferencia entre la síntesis por molino planetario y molino vibratorio fueron que el tiempo de molienda en la muestra 2 es mucho mayor a la muestra 1, además, en la muestra 1 se determinó la presencia de la fase de carburo de tántalo trigonal. Así mismo, la muestra 2 presenta superior cantidad de WC debido a que el tiempo de molienda fue mayor por lo que a futuro sería interesante determinar si esto mejora la dureza del material.

De acuerdo a los ensayos de dureza Vickers por microindentación, la muestra 1 presentó una dureza de 22.86 GPa mientras que la muestra 2 una dureza de 7.3 GPa a una carga de 9.8 N. Al comparar los resultados obtenidos con otros métodos de síntesis que utilizan altas presiones y temperaturas, la dureza del material después del tratamiento térmico, en el caso de la muestra 1 fue mayor a otras reportadas, sin embargo, la medición de la dureza en la muestra 2 se vio afectada por la porosidad del material. No obstante, deben realizarse futuras investigaciones que permitan corroborar estos avances y complementarlos, por lo que se plantea un estudio de nanoindentación para medir las muestras con y sin tratamiento térmico para elucidar si la dureza Vickers depende de las fases presentes en las muestras así como si el tratamiento térmico la mejora.

9. Conclusiones.

A través de molienda mecánica se logró sintetizar carburo de tántalo a temperatura y presión ambiente. Se utilizaron dos tipos de molinos, planetario y vibratorio.

Los resultados de XRD de ambas muestras nos indicaron presencia de TaC cúbico y WC hexagonal, siendo este último proveniente del material de molienda (tazón y bolas).

En ambas síntesis el carburo de tántalo presenta una morfología indefinida y tiende a formar aglomerados de distintos tamaños. Gracias al análisis EDS se logró identificar que las partículas de mayor tamaño procedían del WC.

El análisis de TEM en el caso de la muestra 1 nos permitió identificar pequeñas partículas correspondientes a carburo de tántalo trigonal, cabe mencionar que dicha fase no ha sido sintetizada por este método, por lo que sería interesante si la presencia de esta mejora la dureza del material.

Los resultados de la muestra 2 corroboraron la presencia de TaC cúbico, además, se encontraron partículas de WC, esto se debe a que el tiempo de síntesis fue mayor al de la muestra 1, por lo que el desgaste de las bolas y el tazón es superior.

Al realizar el ensayo de dureza Vickers por microindentación, se observó el efecto ISE normal en ambas síntesis.

La muestra 1 previamente sintetizada por MM y sometida a arco eléctrico presentó una dureza Vickers de 22.86 GPa a 9.8 N de carga.

La muestra 2 previamente sintetizada por MM y sometida a arco eléctrico presentó una dureza Vickers de 7.3 GPa a 9.8 N de carga, ya que las pastillas presentaban porosidad que afectaba la medición de la muestra.

10. Perspectivas.

- Variar las condiciones de síntesis por MM para determinar si la fase de carburo de tántalo trigonal se encuentra en mayor proporción.
- Caracterizar las muestras en TEM utilizando la técnica de precesión ya que nos permite observar más reflexiones e identificar correctamente las simetrías del cristal.
- Mejorar la síntesis por arco eléctrico para disminuir la porosidad de la muestra 2.
- Realizar un estudio de nanoindentación en las muestras sin tratamiento térmico para elucidar si las fases presentes en la muestra incrementan la dureza Vickers.
- Realizar un estudio de nanoindentación en las muestras con tratamiento térmico para determinar si este mejora la dureza Vickers.
- Escribir un artículo sobre lo novedoso del estudio.

11. Referencias.

1. BSI. Nanotechnologies — Terminology and definitions for nano-objects nanofibre and nanoplate (ISO/TS 27687:2008). *Management* (2009).
2. Bhushan, B. *Handbook Nano- technology*. Springer (2014). doi:10.1007/978-3-642-31107-9
3. Bhushan, B. Governance, policy, and legislation of nanotechnology: a perspective. *Microsyst. Technol.* (2015). doi:10.1007/s00542-015-2511-x
4. Bhushan, B. *Handbook of Nanotechnology*. Igarss 2014 (2014). doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2
5. Rossi, M. Nanociencia y nanotecnología en el siglo XXI. *Rev. Digit. Ciencias* (2013).
6. Ochekepe, N. A., Olorunfemi, P. O. & Ngwuluka, N. C. Nanotechnology and drug delivery part 1: Background and applications. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research* (2009). doi:10.4314/tjpr.v8i3.44546
7. Zhao, Z., Xu, B. & Tian, Y. Recent Advances in Superhard Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* (2016). doi:10.1146/annurev-matsci-070115-031649
8. Oyama, S. T. Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides. in *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides* (1996). doi:10.1007/978-94-009-1565-7_1
9. Monteiro, S. N., Skury, A. L. D., De Azevedo, M. G. & Bobrovnichii, G. S. Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material - An overview. *Journal of Materials Research and Technology* (2013). doi:10.1016/j.jmrt.2013.03.004
10. López-De-La-Torre, L., Winkler, B., Schreuer, J., Knorr, K. & Avalos-Borja, M. Elastic properties of tantalum carbide (TaC). *Solid State Commun.* **134**, 245–250 (2005).
11. William, D. & Callister, J. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. *Reverté*, (1995).
12. Tian, Y., Xu, B. & Zhao, Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *International Journal of Refractory Metals and Hard*

- Materials* (2012). doi:10.1016/j.ijrmhm.2012.02.021
13. Kanyanta, V. *Microstructure-property correlations for hard, superhard, and ultrahard materials. Microstructure-Property Correlations for Hard, Superhard, and Ultrahard Materials* (2016). doi:10.1007/978-3-319-29291-5
 14. ASTM. ASTM E384-2016: Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. *ASTM Stand.* (2016). doi:10.1520/E0384-16
 15. Xu, B. & Tian, Y. Superhard materials: recent research progress and prospects. *Sci. China Mater.* (2015). doi:10.1007/s40843-015-0026-5
 16. Ao, W., Li, J., Yang, H., Zeng, X. & Ma, X. Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline. *Powder Technol.* (2006). doi:10.1016/j.powtec.2006.07.014
 17. Heinicke, G. *et al.* Tribochemistry Akademie-Verlag, Berlin 1984 495 S., 329 Abb., 106 Tab. Preis: 98, – M. *Cryst. Res. Technol.* (1984). doi:10.1002/crat.2170191103
 18. Rojas-Chávez, H., Reyes-Carmona, F. & Jaramillo-Vigueras, D. Síntesis mecanoquímica de un compuesto termoeléctrico nanocristalino. *Rev. Metal.* (2010). doi:10.3989/revmetalmadrid.1020
 19. Suryanarayana, C. *Mechanical alloying and milling. Mechanical Alloying and Milling* (2004).
 20. Peleš, A. *et al.* Structural investigation of mechanically activated ZnO powder. *J. Alloys Compd.* (2015). doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.247
 21. Živojinović, J. *et al.* The influence of mechanical activation on structural evolution of nanocrystalline SrTiO₃ powders. *J. Alloys Compd.* (2017). doi:10.1016/j.jallcom.2016.10.159
 22. Ruiz-Navas, E. M., Edil da Costa, C., Velasco López, F. & Torralba Castelló, J. M. Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos. *Rev. Metal.* (2000). doi:10.3989/revmetalm.2000.v36.i4.578
 23. Zolriasatein, A., Shokuhfar, A., Safari, F. & Abdi, N. Comparative study of SPEX and planetary milling methods for the fabrication of complex metallic alloy nanoparticles. *Micro Nano Lett.* (2018). doi:10.1049/mnl.2017.0608

24. Karvonen, N. Operating instructions. *J. Wildl. Rehabil.* **25**, 27 (2002).
25. Fritsch. Planetary Mills - Classic Line. 20 (2019).
26. Street, L. 8000M Mixer / Mill.
27. Madias, J. Electric arc furnace. in *Ironmaking and Steelmaking Processes: Greenhouse Emissions, Control, and Reduction* (2016). doi:10.1007/978-3-319-39529-6_16
28. Toulouevski, Y. N. & Zinurov, I. Y. *Innovation in Electric Arc Furnaces. Innovation in Electric Arc Furnaces* (2013). doi:10.1007/978-3-642-36273-6
29. CORNELIUS S. HURLBUT, JR., C. K. *MANUAL DE MINERALOGIA DE DANA. Editorial Reverté, Barcelona* (1982). doi:10.1016/B978-0-444-59453-2.00002-0
30. Fulton, J. R. Vanadium, niobium and tantalum. *Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section A* (2013). doi:10.1039/c3ic90021e
31. Ta, W. Status Alternate Quality Mark : Indexed Environment : Ambient Chemical Formula : Ta Empirical Formula : Ta Compound Name : Tantalum Last Modifications : Reflections. **693**, 1–2 (2019).
32. Albrecht, S., Cymorek, C., Andersson, K., Reichert, K. & Wolf, R. Tantalum and Tantalum Compounds. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2011). doi:10.1002/14356007.a26_071.pub2
33. Weight W, M. N. Status Primary Quality Mark : Star Chemical Formula : W Empirical Formula : W Compound Name : Tellurium Atomic Coordinates : References : **28**, 4–5 (2019).
34. Sert, A. & Celik, O. N. Characterization of the mechanism of cryogenic treatment on the microstructural changes in tungsten carbide cutting tools. *Mater. Charact.* **150**, 1–7 (2019).
35. Lurf, A., He, H., Forster, M. & Klinowski, J. Structure of graphite oxide revisited. *J. Phys. Chem. B* (1998).
36. Wallace, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* (1947). doi:10.1103/PhysRev.71.622
37. Pierson, H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides : properties, characteristics, processing, and applications. *Handb. Refract. Carbides*

Nitrides (1996). doi:10.1016/B978-081551392-6.50005-2

38. Friedrich, A., Winkler, B., Juarez-Arellano, E. A. & Bayarjargal, L. Synthesis of binary transition metal nitrides, carbides and borides from the elements in the laser-heated diamond anvil cell and their structure-property relations. *Materials (Basel)*. (2011). doi:10.3390/ma4101648
39. Yan, W. L., Sygnatowicz, M., Lu, G. H., Liu, F. & Shetty, D. K. First-principles study on surface stability of tantalum carbides. *Surf. Sci.* **644**, 24–28 (2016).
40. Li, J., Wang, X., Liu, K., Li, D. & Chen, L. Crystal structures, mechanical and electronic properties of tantalum monocarbide and mononitride. *J. Superhard Mater.* (2011). doi:10.3103/S1063457611030051
41. Nisar, A., Ariharan, S. & Balani, K. Densification kinetics and mechanical properties of tantalum carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **73**, 221–230 (2018).
42. Wu, Y., Dang, J., Lv, Z. & Zhang, R. The preparation of tungsten carbides and tungsten powders by reaction of tungsten trioxide with methanol. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **76**, 99–107 (2018).
43. Fang, H. *et al.* Structural tuning and catalysis of tungsten carbides for the regioselective cleavage of C–O bonds. *J. Catal.* **369**, 283–295 (2019).
44. Stanjek, H. & Häusler, W. Basics of X-ray diffraction. *Hyperfine Interact.* (2004). doi:10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38
45. Pecharsky, V. K. & Zavalij, P. Y. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (2005). doi:10.1007/b106242
46. Goldstein, J. I. *et al.* *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (2017). doi:10.1007/978-1-4939-6676-9
47. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L. & Joy, D. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). in *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications* (2007). doi:10.1007/978-0-387-39620-0_1
48. Henini, M. Scanning electron microscopy: An introduction. *III-Vs Rev.* (2000). doi:10.1016/S0961-1290(00)80006-X

49. Schneider, R. Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDXS). in *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications, Second Edition* (2011). doi:10.1002/9783527636921.ch18
50. Cliff, G. & Lorimer, G. W. The quantitative analysis of thin specimens. *J. Microsc.* (1975). doi:10.1111/j.1365-2818.1975.tb03895.x
51. Williams, D. B. & Carter, B. C. *Transmission electron microscopy. Electron Microscopy Reviews* **2**, (1989).
52. Liu, C. *et al.* Synthesis of ultra-fine tantalum carbide powders by a combinational method of sol–gel and spark plasma sintering. *Ceram. Int.* **44**, 19106–19112 (2018).
53. Jiang, J., Wang, S., Li, W. & Chen, Z. Low-temperature synthesis of tantalum carbide by facile one-pot reaction. *Ceram. Int.* **42**, 7118–7124 (2016).
54. Carvajal-Campos, Y., Ceballos-Mendivil, L., Baldenebro-López, F., Pérez-Rábago, C. & Estrada, C. A. Synthesis and characterization of tantalum carbide nanoparticles using concentrated solar energy. *Adv. Powder Technol.* **30**, 2574–2579 (2019).
55. Kwon, D. H., Hong, S. H. & Kim, B. K. Fabrication of ultrafine TaC powders by mechano-chemical process. *Mater. Lett.* (2004). doi:10.1016/j.matlet.2004.07.038
56. Granados-Fitch, M. G., Juarez-Arellano, E. A., Quintana-Melgoza, J. M. & Avalos-Borja, M. Mechano-synthesis of rhenium carbide at ambient pressure and temperature. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **55**, 11–15 (2016).
57. Speakman, S. A. Fundamentals of Rietveld Refinement II . Refinement of a Single Phase The Rietveld Method. *Massachusetts Inst. Technol.* (2010).
58. Shahdad, S. A., McCabe, J. F., Bull, S., Rusby, S. & Wassell, R. W. Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods. *Dent. Mater.* (2007). doi:10.1016/j.dental.2006.10.001
59. Chuenarrom, C., Benjakul, P. & Daosodsai, P. Effect of indentation load and time on knoop and vickers microhardness tests for enamel and dentin. *Mater. Res.* (2009). doi:10.1590/S1516-14392009000400016
60. Rezaei, F., Kakroudi, M. G., Shahedifar, V., Vafa, N. P. & Golrokhsari, M.

Densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed tantalum carbide. *Ceram. Int.* **43**, 3489–3494 (2017).

61. Liu, L. *et al.* Microstructure and mechanical properties of tantalum carbide ceramics: Effects of Si₃N₄ as sintering aid. *Ceram. Int.* **43**, 5136–5144 (2017).
62. Zhang, X., Hilmas, G. E. & Fahrenholtz, W. G. Densification and mechanical properties of TaC-based ceramics. *Mater. Sci. Eng. A* **501**, 37–43 (2009).
63. ASTM E384 - 17. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. *ASTM Int.* (2017). doi:10.1520/E0384-17