



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**“Síntesis y caracterización de cerámicas de ultra alta temperatura
mediante un enfoque innovador de molienda mecánica y
sinterización por descarga de plasma a baja temperatura”**

Tesis que presenta
Adriana Vázquez Pelayo

Para obtener el grado de
Doctora en Nanociencias y Materiales

Director de tesis
Dr. Miguel Avalos Borja

San Luis Potosí, S.L.P., junio de 2024



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis y caracterización de cerámicas de ultra alta temperatura mediante un enfoque innovador de molienda mecánica y sinterización por descarga de plasma a baja temperatura**” presentada para obtener el Grado de Doctora en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Adriana Vázquez Pelayo** y aprobada el **día de mm de año** 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 Avalos Borja

Director de la tesis

Dr. Horacio Flores Zúñiga

Miembro del Comité Tutorial

Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez

Miembro del Comité Tutorial

Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla

Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

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

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (No. 861296) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Dedicada a mis papás, quienes han sido mi apoyo incondicional y guía a lo largo de este camino. Gracias por su cariño, paciencia y sacrificio.

Este logro es de ustedes.

Agradecimientos.

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada (CVU:861296) durante el desarrollo de este trabajo.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICYT) y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por facilitar el uso de sus instalaciones y acceso a equipos.

Al Canadian Bureau for International Education y a Emerging Leaders in the American Program por brindarme la oportunidad de realizar una estancia de investigación en Polytechnique Montréal a través de la beca otorgada.

Al Dr. Miguel Avalos Borja, por su incansable apoyo a lo largo de estos 7 años. Su dedicación, enseñanzas y consejos han sido fundamentales para el desarrollo y éxito de este trabajo de investigación.

A los distinguidos miembros del comité evaluador: Dr. Horacio Flores Zúñiga, Dr. Ignacio G. Becerril Juárez y Dr. Miguel Ángel Vidal Borbolla, por sus valiosos consejos e interesantes aportaciones que han enriquecido significativamente el trabajo.

A los técnicos del LINAN, Dra. Gladis J. Labrada Delgado, Dr. Héctor G. Silva Pereyra, M. en C. Beatriz A. Rivera y M. en C. Ana Iris Peña Maldonado, por su ayuda en las diversas técnicas de caracterización empleadas en este estudio.

Al Dr. José Luis Sánchez Llamazares y al Dr. Daniel Navarro, por su apoyo brindado en la sinterización por descarga de plasma.

A la maestra Lucy Mckenna, por su disposición y apoyo en la revisión de los artículos y trabajos en inglés.

A Diana M. Gómez, por su asistencia en trámites y procesos administrativos, así como por su amistad.

Al Prof. L'Hoccine Yahia y a la Dra. Karina Mireles, por su apoyo durante mi estancia en Polytechnique Montréal.

A Josianne Lefebvre y a Jean-Philippe Masse, por su ayuda en las técnicas de caracterización realizadas en Polytechnique Montréal.

A mis estimados compañeros de IPICYT, Josué, Lulú, Azu, Caro, Blanquita, Maggie y David les agradezco profundamente su amistad, enseñanzas y tiempo compartido a lo largo de estos años.

A mis amigos, en especial a Anakaren, Lupita, Freddy, Diego e Ingmar, por su constante aliento, por alegrar mis días y por tantos momentos vividos.

A mi abuelo Memo, mi estrella en el cielo, quien siempre está presente en cada paso de mi camino, motivándome a seguir adelante.

A mis abuelas, por todo su cariño y amor incondicional que me han brindado desde pequeña y que me impulsa a alcanzar mis sueños.

A Nikki y Romy, su compañía, amor y ternura han sido un pilar fundamental a lo largo de este proceso.

A mi Tita, por ser mi compañera de desvelos y por siempre recibirme tan feliz al llegar a casa. Sus paseos han sido una fuente de relajación e inspiración que me han impulsado a continuar con mis tareas y trabajos con ánimo renovado.

A mi novio Johnny, por su constante motivación y amor a lo largo de estos 9 años, los cuales me han impulsado día tras día, gracias por creer en mí y ser mi fuente de inspiración para seguir adelante y perseguir nuestros sueños y metas.

Y en particular quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis padres y mi hermana por su apoyo inquebrantable, por ser mi mayor inspiración, por permitirme cumplir mis sueños y sobre todo por estar siempre a mi lado. Mi eterna gratitud hacia ustedes.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis.....	ii
Créditos Institucionales	iii
Agradecimientos.....	vi
Lista de tablas	xii
Lista de figuras	xiii
Lista de fórmulas químicas.....	xvii
Lista de siglas.....	xix
Lista de unidades.	xx
Símbolos de fórmulas.....	xxi
Resumen.....	xxiii
Abstract	xxiv
I. INTRODUCCIÓN.	1
II. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1 Cerámicas de ultra alta temperatura.	3
2.2 Carburos de metales de transición.....	4
2.3 Carburo de tántalo.	5
2.4 Carburo de tungsteno.	6
2.5 Renio y diboruro de renio.....	7
2.6 Síntesis mecanoquímica.	8
2.7 Sinterización por descarga de plasma.	9
2.8 Técnicas de caracterización de materiales.	11
2.8.1 Difracción de rayos X.....	11
2.8.2 Microscopía electrónica de barrido.....	12

2.8.3	Microscopía electrónica de transmisión.	14
2.8.4	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.	16
2.8.5	Ensayo de dureza Vickers.	17
III.	ANTECEDENTES.....	19
3.1	Métodos de síntesis de polvos de TaC.....	19
3.2	Molienda mecánica como método de síntesis de polvos de TaC.	19
3.3	Métodos de consolidación de TaC.	20
3.4	Carburos de metales de transición y otros materiales como ayuda al sinterizado.	20
IV.	JUSTIFICACIÓN.....	21
V.	HIPÓTESIS.....	22
VI.	OBJETIVOS.	22
6.1	Objetivo general.....	22
6.2	Objetivos específicos.	22
VII.	METODOLOGÍA.....	24
7.1	Selección de materiales.	24
7.2	Síntesis por molienda mecánica de alta energía.	25
7.3	Sinterización por descarga de plasma.	26
7.4	Caracterización de los polvos de TaC-WC.....	26
7.4.1	Difracción de rayos X.....	26
7.4.2	Microscopía electrónica de barrido.	27
7.4.3	Microscopía electrónica de transmisión.	27
7.5	Preparación y caracterización de las muestras después del proceso de sinterizado.	27
7.5.1	Determinación de la densidad de las muestras.	27

7.5.2	Preparación de las muestras después del proceso de sinterizado. .	28
7.5.3	Difracción de rayos X de las muestras consolidadas.	28
7.5.4	Espectroscopía por fotoelectrones emitidos por rayos X.	28
7.5.5	Microscopía electrónica de barrido de las muestras consolidadas. .	28
7.5.6	Ensayo de dureza Vickers.	29
VIII.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	30
	Sección I: Muestra TaC-WC	30
I.8.1	Síntesis y caracterización de polvos de TaC-WC.	30
I.8.1.1	Difracción de rayos X.	30
I.8.1.2	Refinamiento Rietveld.	31
I.8.1.3	Microscopía electrónica de barrido.	34
I.8.1.4	Microscopía electrónica de transmisión.	36
I.8.2	Sinterización y caracterización de pastillas de TaC-WC.	39
I.8.2.1	Sinterización por descarga de plasma.	39
I.8.2.2	Densidad de los consolidados de TaC-WC.	40
I.8.2.3	Difracción de rayos X de los materiales consolidados.	42
I.8.2.4	Espectroscopía por fotoelectrones emitidos por rayos X.	43
I.8.2.5	Microscopía electrónica de barrido de las muestras consolidadas.	47
I.8.2.6	Ensayo de dureza Vickers.	49
	Sección II: Muestra TaC-Re-B-WC	53
II.8.1	Síntesis y caracterización de polvos de TaC-Re-B-WC.	53
II.8.1.1	Difracción de rayos X.	53
II.8.1.2	Refinamiento Rietveld.	54
II.8.1.3	Microscopía electrónica de barrido.	57

II.8.1.4 Microscopía electrónica de transmisión.	58
II.8.2 Sinterización y caracterización de pastillas de TaC-Re-B-WC.....	60
II.8.2.1 Sinterización por descarga de plasma.	60
II.8.2.2 Densidad del material consolidado.....	61
II.8.2.3 Difracción de rayos X del material consolidado.....	61
II.8.2.4 Espectroscopía por fotoelectrones emitidos por rayos X.	62
II.8.2.5 Microscopía electrónica de barrido para la muestra consolidada.....	66
II.8.2.6 Ensayo de dureza Vickers.....	68
IX. CONCLUSIONES.	71
X. Perspectivas.	73
XI. Referencias.....	74
XII. Anexos.	85
Anexo 1: Artículo científico.....	85
Anexo 2: Congresos.	86

Lista de tablas

Tabla 1. Materiales con punto de fusión mayor a 3000 °C.....	3
Tabla 2. Elementos de la tabla periódica que forman carburos de metales de transición.....	5
Tabla 3. Condiciones de síntesis de molienda mecánica de alta energía.....	25
Tabla 4. Estructura, parámetros de red, tamaño de cristalito y valores de Rietveld del TaC-WC a diferentes tiempos de molienda.	33
Tabla 5. Resumen de deconvolución de XPS.....	45
Tabla 6. Dureza Vickers de TaC-WC obtenida a distintas cargas vs literatura.....	50
Tabla 7. Estructura, parámetros de red, tamaño de cristalito y valores de Rietveld del TaC-Re-B-WC.....	56
Tabla 8. Resumen de deconvolución de XPS de la muestra TaC-Re-B-WC.....	65
Tabla 9. Dureza Vickers de TaC-Re-B-WC obtenida a distintas cargas vs muestras TaC-WC.....	69

Lista de figuras

Figura 1. Comparación de puntos de fusión de metales, óxidos, carburos, boruros y nitruros de metales de transición. Modificada de [1].....	2
Figura 2. Vehículo hipersónico de vuelo X-51. Imagen de dominio público creada por NASA.	4
Figura 3. Estructura cristalina de TaC cúbico.	5
Figura 4. Estructura cristalina del WC hexagonal.....	7
Figura 5. Estructura cristalina del ReB ₂	8
Figura 6. Principio físico de la molienda mecánica de alta energía. Adaptado de [35] realizado con Canva.....	9
Figura 7. A) Diagrama de configuración de SPS (modificado de [41]), B) Cámara de SPS Sinter Land Labox-210 y C) esquema de flujo de corriente a través de las partículas en SPS (adaptado de [40]).	10
Figura 8. A) Difracción de rayos X producida por un cristal (modificada de [43]) y B) equipo Smartlab RIGAKU.	12
Figura 9. A) Señales producidas por la interacción del haz de electrones y la muestra en SEM. Ilustración de las áreas desde donde se pueden detectar algunas señales en SEM, (B, C, D y E). Adaptada de [45].	14
Figura 10. A) Señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra en TEM (modificada de [49]) y B) TEM JEM-2100F Jeol.....	15
Figura 11. A) Fotoemisión de un electrón a partir del nivel de energía 1s y B) Configuración de XPS. Adaptadas de [51].	17
Figura 12. Indentador Vickers.....	18
Figura 13. Metodología del presente trabajo.	24
Figura 14. Molino de bolas SPEX SamplePrep 8000M Mixer/Mill.	25

Figura 15. Equipo de sinterizado por descarga de plasma Sinter Land Labox-210.	26
Figura 16. Difractogramas de polvos de TaC-WC.	31
Figura 17. Refinamiento Rietveld de TaC-WC. A) a 60 min y B) a 120 min.	32
Figura 18. Análisis SEM. A) Partículas de TaC-WC-60, B) magnificación de A, C) gráfica de distribución de tamaño de partícula y D) espectro EDS.	35
Figura 19. Análisis SEM. A) Partículas de TaC-WC-120, B) magnificación de A, C) gráfica de distribución de tamaño de partícula y D) espectro EDS.	35
Figura 20. Análisis TEM de TaC-WC-60. A) Micrografía de campo claro, B) patrón de difracción de electrones de área selecta, C) simulación SAED vs experimental, D) micrografía de HR-TEM de TaC, E) simulación de HR-TEM vs experimental del recuadro azul en D, F) simulación de HR-TEM vs experimental del recuadro naranja en G y G) micrografía de HR-TEM de WC.	37
Figura 21. Análisis TEM de TaC-WC-120. A) Micrografía de campo claro, B) patrón de difracción de electrones de área selecta, C) simulación SAED vs experimental, D) micrografía de HR-TEM de TaC, E) simulación de HR-TEM vs experimental del recuadro verde en D, F) simulación de HR-TEM vs experimental de G y G) micrografía de HR-TEM de WC.....	38
Figura 22. Gráfica del proceso SPS de la muestra TaC-WC-60.	39
Figura 23. Gráfica del proceso SPS de la muestra TaC-WC-120.	40
Figura 24. Pastillas TaC-WC-60 obtenidas del proceso SPS. A) Pastilla resultante del proceso SPS y B) pastilla después del pulido.	40
Figura 25. Pastillas TaC-WC-120 obtenidas del proceso SPS. A) Pastilla resultante del proceso SPS y B) pastilla después del pulido.	41
Figura 26. Difractograma de las muestras de TaC-WC después del proceso de SPS.	42
Figura 27. Espectros de inspección de XPS. A) TaC-WC-60 y B) TaC-WC-120...	43

Figura 28. Porcentajes atómicos de los elementos presentes en las muestras. ...	44
Figura 29. Espectros de alta resolución de XPS. (A, C y E) de TaC-WC-60 y (B, D y F) de TaC-WC-120.....	46
Figura 30. Mapeo de TaC-WC-60. A) Micrografía BSE, B) área de mapeo, C) señal de C, D) señal de Ta, E) señal de W y F) señal de O.	47
Figura 31. Mapeo TaC-WC-120. A) Micrografía BSE, B) área de mapeo, C) señal de C, D) señal de Ta, E) señal de W y F) señal de O.	48
Figura 32. Dureza Vickers de los materiales a distintas cargas de indentación. A) Dureza de TaC-WC-60, B) huella de indentación de TaC-WC-60, C) dureza de TaC-WC-120 y D) huella de indentación de TaC-WC-120.	49
Figura 33. Comparación de dureza Vickers a 9.8 N de carga, densificación y temperatura de consolidado de TaC-WC vs literatura. A) Diagrama 3D y B) gráfico de burbujas.....	52
Figura 34. Difractogramas de polvos de TaC-Re-B-WC.	54
Figura 35. Refinamiento Rietveld de TaC-Re-B-WC.....	55
Figura 36. Análisis SEM. A) Partículas de TaC-Re-B-WC, B) magnificación de A, C) gráfica de distribución de tamaño de partícula y D) espectro EDS.	57
Figura 37. Análisis TEM de TaC-Re-B-WC. A) Micrografía de campo claro, B) patrón de difracción de electrones de área selecta, C) simulación SAED vs experimental, D) micrografía de HR-TEM de WC, E) simulación de HR-TEM vs experimental del recuadro naranja en D, F) HR-TEM de Re, G) HR-TEM de TaC y H) micrografía de HR-TEM de TaC y Re.....	59
Figura 38. Gráfica del proceso SPS de la muestra TaC-Re-B-WC.....	60
Figura 39. Pastillas de TaC-Re-B-WC obtenidas del proceso SPS. A) Pastilla resultante del proceso SPS y B) pastilla después del pulido.....	61
Figura 40. XRD después del proceso de sinterización.	62
Figura 41. Espectro de inspección de TaC-Re-B-WC.....	63

Figura 42. Porcentajes atómicos de los elementos presentes en la muestra.	63
Figura 43. Espectros de alta resolución de XPS. A) C 1s, B) O 1s, C) B 1s y D) Ta, W y Re 4f.....	66
Figura 44. Mapeo de la muestra TaC-Re-B-WC. A) Micrografía BSE, B) área de mapeo, C) señal de C, D) señal de O, E) señal de Ta, F) señal de W, G) señal de Re y H) señal de Co.	67
Figura 45. Dureza Vickers del material a distintas cargas de indentación, A) Dureza del material y B) huella de indentación.....	68
Figura 46. Gráfico de burbujas que ilustra la densidad relativa vs la dureza Vickers. A) a 0.49 N de carga y B) a 9.8 N de carga.	70

Lista de fórmulas químicas.

Ar	Argón
B	Boro
B₄C	Carburo de boro
BN	Nitruro de boro
C	Carbono
C₃N₄	Tetranitruro de tricarbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Hf	Hafnio
HfB₂	Diboruro de hafnio
HfC	Carburo de hafnio
HfN	Nitruro de hafnio
Mo	Molibdeno
MoSi₂	Disiliciuro de molibdeno
N	Nitrógeno
NaCl	Cloruro de sodio
Nb	Niobio
NbB₂	Diboruro de niobio

NbC	Carburo de niobio
Os	Osmio
Re	Renio
ReB₂	Diboruro de renio
Si	Silicio
SiC	Carburo de silicio
Si₃N₄	Nitruro de silicio
Ta	Tántalo
TaB₂	Diboruro de tántalo
TaC	Carburo de tántalo
TaCl₅	Cloruro de tántalo
TaN	Nitruro de tántalo
Ta₂O₅	Pentóxido de tántalo
ThO₂	Dióxido de torio
Ti	Titania
TiB₂	Diboruro de titanio
TiC	Carburo de titanio
W	Tungsteno
WC	Carburo de tungsteno

Zr	Zirconio
ZrB₂	Diboruro de zirconio
ZrC	Carburo de zirconio

Lista de siglas.

ASTM	“American Society for Testing and Materials” o “sociedad estadounidense para pruebas o materiales”
BF	“Bright field” o “campo claro”
BSE	“Backscattered electrons” o “electrones retrodispersados”
CMT	Carburos de metales de transición
DF	“Dark field” o “campo oscuro”
EDS	“Energy dispersive spectroscopy” o “energía de dispersión de rayos X”
FCC	“Face centered cubic” o “cúbico centrado en las caras”
HEBM	“High energy ball milling” o “molienda mecánica de alta energía”
HP	“Hot pressing” o “prensado en caliente”
HR-TEM	“High-resolution transmission electron microscopy” o “Microscopía electrónica de alta resolución”
Hv	Dureza Vickers
ISE	“Indentation size effect” o “Efecto de tamaño de indentación”
LEBM	“Low energy ball milling” o “molienda mecánica de baja energía”

SAED	“Selected área electron diffraction” o “patrón de difracción de área selecta”
SE	“Secondary electron” o “electrones secundarios”
SEM	“Scanning electron microscopy” o “microscopía electrónica de barrido”
SPS	“Spark plasma Sintering” o “sinterización por descarga de plasma”
TEM	“Transmission electron microscopy” o “microscopía electrónica de transmisión”
UHTCs	“Ultra-high temperature ceramics” o “cerámicas de ultra alta temperatura”
XPS	“X ray photoelectron spectroscopy” o “espectroscopía de fotoelectrones emitidos”
XRD	“X-ray diffraction” o “difracción de rayos X”

Lista de unidades.

Å	Angstrom
µm	Micrómetro
C	Coulomb
gf	Gramos fuerza
GPa	Giga pascal
h	Hora
kg	Kilogramos

m	Metro
MPa	Mega pascal
min	Minuto
N	Newton
nm	Nanómetro
s	Segundo
wt. %	Porcentaje en peso

Símbolos de fórmulas.

λ	Longitud de onda
δ	Constante de desviación de penetración del equipo
ρ	Densidad
θ	Ángulo de Bragg
ν	Frecuencia de rayos X
c	Velocidad de la luz ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$)
D	Media de las diagonales de la impresión hecha por el indentador
d_{hkl}	Distancia interplanar
e	Carga del electrón ($-1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)
E_B	Energía de enlace
E_k	Energía cinética

F	Fuerza aplicada
h	Constante de Planck ($6.6269 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) o penetración del indentador en la muestra
H	Efecto ISE
H₀	Dureza Vickers inicial
m₀	Masa del electrón en reposo ($9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$)
p	Momento de la partícula
V	Voltaje de aceleración

Resumen

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICAS DE ULTRA ALTA TEMPERATURA MEDIANTE UN ENFOQUE INNOVADOR DE MOLIENDA MECÁNICA Y SINTERIZACIÓN POR DESCARGA DE PLASMA A BAJA TEMPERATURA.

Palabras clave: Cerámicas de ultra alta temperatura, carburo de tántalo, carburo de tungsteno, renio, molienda mecánica, sinterización por descarga de plasma, dureza Vickers.

En el presente estudio, se investigaron dos cerámicas de ultra alta temperatura: TaC-WC y Ta-Re-B-WC. Ambas fueron sintetizadas por molienda mecánica y consolidadas mediante sinterización por descarga de plasma.

La síntesis se realizó en condiciones ambientales durante 60 y 120 min para TaC-WC y a 240 min para Ta-Re-B-WC. Este proceso resultó en materiales con tamaños de partículas promedio de $1.4 \pm 0.9 \mu\text{m}$, $0.9 \pm 0.6 \mu\text{m}$ y $1.2 \pm 1.3 \mu\text{m}$, para TaC-WC-60, TaC-WC-120 y TaC-Re-B-WC, respectivamente. Similares a polvos comerciales empleados en diversos estudios.

Los polvos fueron consolidados mediante sinterización por descarga de plasma, bajo una presión constante de 50 MPa y alcanzando una temperatura máxima de 1331°C , menor a la reportada en la literatura. Lo que produjo materiales con densidades relativas elevadas, en el intervalo de 94-97%.

La microdureza obtenida con una carga de 0.49 N fue de 27.9 ± 0.6 , 23.1 ± 0.9 y 28.0 ± 1.2 GPa, mientras que a una carga de 9.8 N, se registraron durezas Vickers de 17.7 ± 0.8 , 18.9 ± 0.5 y 14.7 ± 2.5 GPa, para TaC-WC-60, TaC-WC-120 y TaC-Re-B-WC, respectivamente. La muestra TaC-WC-60 exhibió una mayor dureza que se atribuye a su menor porosidad y mayor densidad.

Los resultados presentados demuestran que la combinación de estas dos técnicas permite la obtención de cerámicas de ultra alta temperatura con densidad y dureza elevada a bajos tiempos de síntesis y a baja temperatura de consolidación. Lo que se traduce en un ahorro de costos de producción de los materiales.

Abstract

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ULTRA-HIGH TEMPERATURE CERAMICS BY A NOVEL APPROACH OF MECHANICAL MILLING AND LOW-TEMPERATURE SPARK PLASMA SINTERING.

Keywords: Ultra-high temperature ceramics, tantalum carbide, tungsten carbide, rhenium, mechanical milling, spark plasma sintering, Vickers hardness.

In the present study, two ultra-high temperature ceramics were investigated: TaC-WC and TaC-R-B-WC. Both were synthesized by mechanical milling and consolidated by spark plasma sintering.

The synthesis was performed under environmental conditions at 60 and 120 min for TaC-WC and at 240 min for TaC-Re-B-WC. This process yielded materials with an average particle size of $1.4\pm0.9\ \mu\text{m}$, $0.9\pm0.6\ \mu\text{m}$ and $1.2\pm1.3\ \mu\text{m}$, for TaC-WC-60, TaC-WC-120 and TaC-Re-B-WC, respectively. Comparable to commercial powders used in various studies.

The powders were consolidated by spark plasma sintering under a constant pressure of 50 MPa, reaching a maximum temperature of 1331 °C, lower than reported in literature, producing materials with high relative density in the range of 94-97%.

Microhardness obtained with a load of 0.49 N was 27.9 ± 0.6 , 23.1 ± 0.9 and 28.0 ± 1.2 GPa, whilst at a load of 9.8 N, Vickers hardness of 17.7 ± 0.8 , 18.9 ± 0.5 and 14.7 ± 2.5 GPa were recorded for TaC-WC-60, TaC-WC-120 and TaC-Re-B-WC, respectively. TaC-WC-60 sample exhibited a higher hardness attributed to its lower porosity and higher density.

The results presented demonstrate that the combination of these two techniques enables the production of ultra-high temperature ceramics with high density and hardness in short milling times and at a low consolidation temperature. This leads to cost saving in production of the materials.

I. INTRODUCCIÓN.

Las cerámicas de ultra alta temperatura (ultra-high temperature ceramics, UHTCs, por sus siglas en inglés) son una clase de materiales con potencial aplicación en la industria aeroespacial [1]. Se caracterizan por ser compuestos inorgánicos que presentan propiedades interesantes como alto punto de fusión que supera los 3000 °C [2], resistencia al ataque químico, buenas propiedades catalíticas y elevada dureza mecánica (>15 GPa) [3–6]. La combinación de estas características las convierte en materiales óptimos para diversas aplicaciones, tales como boquillas de cohetes, componentes estructurales de naves espaciales, sistemas de protección térmica, sistemas de propulsión aeroespacial, herramientas de corte y revestimientos duros [7,8].

Los boruros, nitruros y carburos de metales de transición son buenos candidatos para UHTCs [9]. La combinación de enlaces covalentes y metálicos conduce a materiales con elevado punto de fusión que superan a los de metales elementales y óxidos metálicos (Fig. 1) [1]. Además, cuentan con elevada dureza, estabilidad térmica y química, resistencia al ataque químico y alta conductividad eléctrica [3,8,10].

En el presente estudio, se plantea la síntesis de UHTCs por molienda mecánica de alta energía (high energy ball milling, HEBM, por sus siglas en inglés) en corto tiempo de molienda. La caracterización de estos materiales se llevó a cabo por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, con el objetivo de conocer a detalle su morfología, estructura y composición.

Posteriormente, se realizó la consolidación de los polvos mediante el método de sinterizado por descarga de plasma (spark plasma sintering, SPS, por sus siglas en inglés) a temperatura inferior a las reportadas en la literatura, con el fin de obtener materiales densos con elevada dureza.

Es importante destacar que la optimización de los tiempos de fabricación de estos materiales, en conjunto con la obtención de productos a baja temperatura, desempeña un papel fundamental en la disminución de costos asociados a la producción, estableciendo así una conexión crucial entre la síntesis y consolidación de las UHTCs con miras en la eficiencia económica en el proceso productivo.

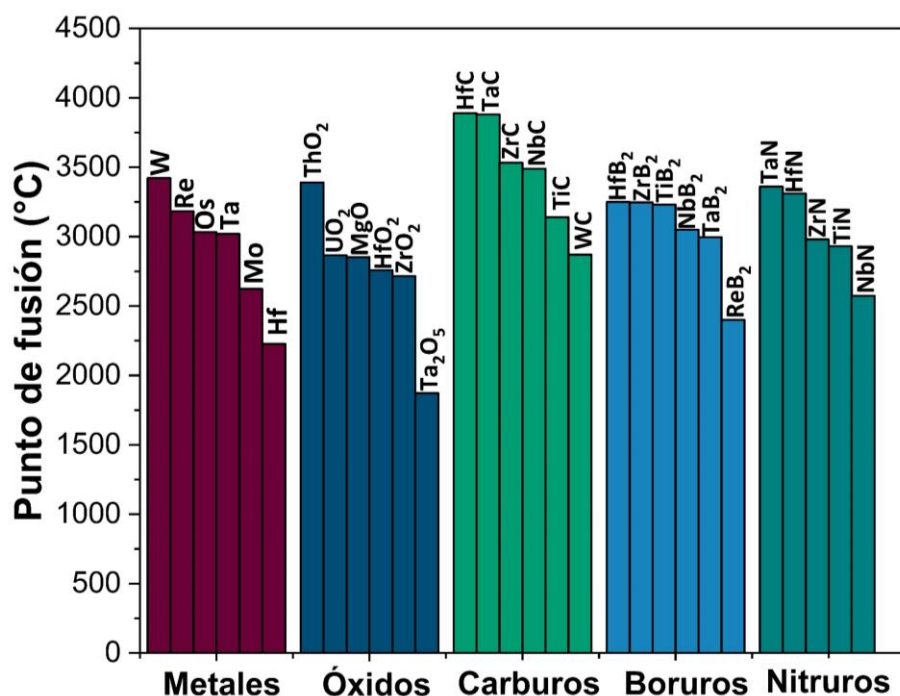


Figura 1. Comparación de puntos de fusión de metales, óxidos, carburos, boruros y nitruros de metales de transición. Modificada de [1].

II. MARCO TEÓRICO.

2.1 Cerámicas de ultra alta temperatura.

Las cerámicas de ultra alta temperatura (UHTCs) representan a una clase de materiales con aplicaciones en entornos extremos. Comúnmente, se caracterizan como compuestos con punto de fusión que supera los 3000 °C y que pueden utilizarse durante periodos prolongados a temperaturas que exceden los 1650 °C [11]. Son escasos los materiales que exhiben puntos de fusión superiores a los 3000 °C [1,11], como se observa en la Tabla 1, lo cual constituye una restricción significativa para diversas aplicaciones.

Tabla 1. Materiales con punto de fusión mayor a 3000 °C.

C	W	Re	Os	BN	HfC
HfN	HfB ₂	NbC	NbB ₂	TaC	TaN
TaB ₂	ThO ₂	TiC	TiB ₂	ZrC	ZrB ₂

En general las UHTCs son compuestos en los cuales el boro, el nitrógeno o el carbono se combinan con metales de transición tales como el Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, W y Zr [8]. Los enlaces covalentes entre los metales de transición y los elementos B, N o C resultan en compuestos caracterizados por notable dureza, elevado módulo elástico y alto punto de fusión. Además, destacan por exhibir conductividad eléctrica y térmica superior a la observada en los óxidos metálicos, gracias a la presencia de enlaces metálicos [11,12]. La combinación de estas propiedades que se asemejan tanto a metales como a las cerámicas otorga a las UHTCs la capacidad de resistir a temperatura elevada, cargas mecánicas, reacciones químicas, niveles de radiación, entre otras condiciones [3], superando así las capacidades de los materiales estructurales convencionales.

Las principales aplicaciones para estos materiales abarcan electrodos operados a alta temperatura, superficies que resisten al desgaste, herramientas de corte, microelectrónica y electrodos operando a alta temperatura [2].

No obstante, gran parte de la investigación se ha impulsado por la búsqueda de materiales para la industria aeroespacial, como en boquillas de cohetes, componentes estructurales de naves espaciales, sistemas de propulsión aeroespacial y aviación hipersónica (Fig. 2) [7,13].



Figura 2. Vehículo hipersónico de vuelo X-51. Imagen de dominio público creada por NASA.

2.2 Carburos de metales de transición.

Los carburos de metales de transición (CMT) surgen de la combinación de átomos de carbono con metales de transición [14]. En la Tabla 2 se muestran los elementos de la tabla periódica que forman CMT. Estos compuestos presentan características interesantes y se distinguen por poseer estructuras metálicas donde los átomos de carbono se ubican en los sitios intersticiales de la red cristalina del metal [15].

Los CMT exhiben características combinadas de metales de transición, cristales iónicos y sólidos covalentes. Esto se traduce en propiedades como conductividad térmica y eléctrica característica de los metales de transición, alta temperatura de fusión propia de los cristales iónicos y eleva dureza similar a la de los sólidos

covalentes como el diamante [15,16]. Además, los CMT de los grupos IV, V y VI de la tabla periódica se caracterizan por poseer también propiedades catalíticas [17].

Tabla 2. Elementos de la tabla periódica que forman carburos de metales de transición.

Grupo IV	Grupo V	Grupo VI
Titanio	Vanadio	Cromo
Zirconio	Niobio	Molibdeno
Hafnio	Tántalo	Tungsteno

2.3 Carburo de tántalo.

El carburo de tántalo (TaC) es un compuesto interesante dentro de los CMT debido a sus propiedades, que incluyen punto de fusión elevado (3380 °C), alta dureza (15-19 GPa), resistencia al ataque químico, estabilidad química y térmica, un módulo elástico elevado (537 GPa) y buena conductividad eléctrica [18,19]. El TaC exhibe una estructura cristalina similar a la del NaCl con un grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (Fig. 3) [4].

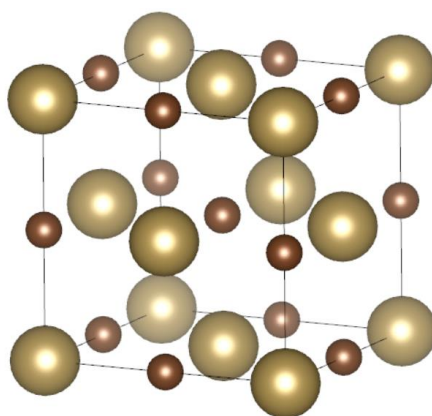


Figura 3. Estructura cristalina de TaC cúbico.

La obtención de polvos de TaC se realiza típicamente mediante una reacción de carburación a 1700 °C, utilizando Ta₂O₅ como fuente de tántalo y carbono como materia prima [20]. Además, se han empleado diversas técnicas de síntesis como

el método sol-gel, la síntesis de combustión en fase sólida, la deposición química de vapor, la síntesis de alta temperatura de auto propagación y la reducción carbotérmica [21].

La consolidación del TaC presenta uno de los desafíos principales, atribuido al coeficiente de autodifusión relativamente bajo originado por el enlace covalente entre el Ta y el C [5]. Para abordar este problema, se emplean métodos que requieren condiciones de alta presión y/o temperatura entre los cuales se encuentran la sinterización por descarga de plasma (SPS), métodos de alta presión y prensado en caliente (hot pressing, HP, por sus siglas en inglés) [22–24]. Asimismo, la incorporación de materiales adicionales como Si, SiC, B₄C, HfC, MoSi₂, y WC se han sido implementado en distintas investigaciones para facilitar la consolidación del material [25].

2.4 Carburo de tungsteno.

El carburo de tungsteno (WC) se clasifica dentro del grupo de los CMT, exhibe una estructura cristalina hexagonal con un grupo espacial $P\bar{6}m2$ (Fig. 4). Este compuesto presenta un punto de fusión de 2786 °C, una dureza de entre 18 a 22 GPa, resistencia al ataque químico y una estabilidad térmica destacada.

En comparación con otros carburos, el WC posee un módulo de Young elevado de 700 GPa [26]. Estas propiedades lo convierten en un material versátil con diversas aplicaciones en herramientas de corte y recubrimientos diseñados para resistir el desgaste y la oxidación [27].

Adicionalmente, el WC ha demostrado ser valioso como agente de ayuda en el proceso de consolidación de diversos materiales como el ZrB₂ [28]. En esta aplicación, desempeña un papel crucial al prevenir el crecimiento de grano y la formación de poros, contribuyendo a mejorar las propiedades estructurales y funcionales de materiales consolidados [29].

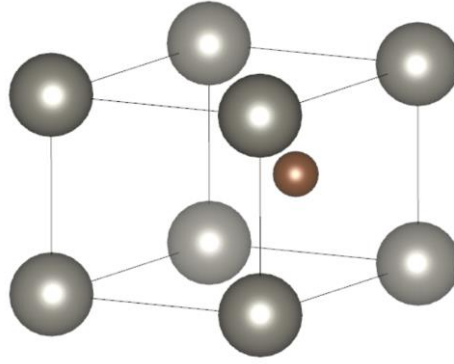


Figura 4. Estructura cristalina del WC hexagonal.

2.5 Renio y diboruro de renio.

El renio (Re) es un elemento perteneciente a los metales de transición (grupo 7 de la tabla periódica), exhibe propiedades interesantes como un punto de fusión de 3186 °C, lo que lo convierte en uno de los elementos con el punto de fusión más elevado [30]. Su alta densidad, resistencia a la oxidación y notable estabilidad química amplían su relevancia en diversas aplicaciones [31].

Este elemento es capaz de formar distintos compuestos, entre ellos se encuentra el diboruro de renio (ReB_2). El cual al ser sometido a una carga de 0.49 N, exhibe una elevada dureza de 40.5 GPa. Presenta una estructura cristalina hexagonal (grupo espacial $P6_3/mmc$) (Fig. 5) [32]. Además, el ReB_2 exhibe propiedades catalíticas notables [33]. Sin embargo, a pesar de estas cualidades, no se ha informado sobre el estudio de este material en relación con su contribución a las propiedades mecánicas del TaC. Explorar esta interacción, podría proporcionar perspectivas valiosas sobre la mejora de características en compuestos relacionados, abriendo nuevas posibilidades en el campo de la ciencia de materiales.

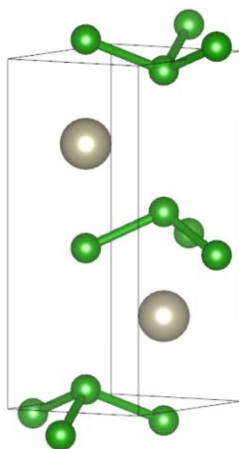


Figura 5. Estructura cristalina del ReB_2 .

2.6 Síntesis mecanoquímica.

La síntesis mecanoquímica es un método donde un molino de bolas proporciona energía mecánica al sistema. El principio físico se basa en la colisión, fricción e impacto de bolas-polvo-bolas como se observa en la Fig. 6 [34,35]. Esta técnica ha sido empleada para fabricar diversos materiales incluyendo óxidos metálicos, metales, compuestos orgánicos, materiales nanoestructurados, aleaciones, entre otros [35].

La síntesis mecanoquímica se divide en dos categorías principales: molienda mecánica de baja energía (low energy ball milling, LEBM, por sus siglas en inglés) y molienda mecánica de alta energía (HEBM). En la LEBM, ocurre una reducción del tamaño de partícula desde dimensiones macro hasta micro o nano dimensiones, con la posibilidad de cambiar la morfología del material, lo que conduce en una mayor actividad de las partículas. Por otro lado, la HEBM además de reducir el tamaño de partícula y modificar la morfología, implica reacciones químicas y cambios de fase durante el proceso de molienda [36,37].

En la HEBM, resulta esencial tener en cuenta diversos parámetros que impactan significativamente en el proceso. Entre estos factores se encuentran: características de la materia prima, relación molar de los precursores, tipo de molino, tipo y tamaño de bolas empleadas, relación entre la mezcla de polvo y bolas, tiempo de molienda,

frecuencia e intensidad de molienda y la temperatura y/o presión durante el proceso de molienda [34,38].

Estos parámetros influyen en las características del material resultante. La falta de un control adecuado puede dar lugar a problemas como contaminación, tiempos de molienda prolongados, formación de microestructuras no deseadas en las partículas, aglomeración, entre otros desafíos [34]. Por lo tanto, la atención meticulosa a estos detalles es crucial para obtener los resultados deseados en la síntesis mecanoquímica.

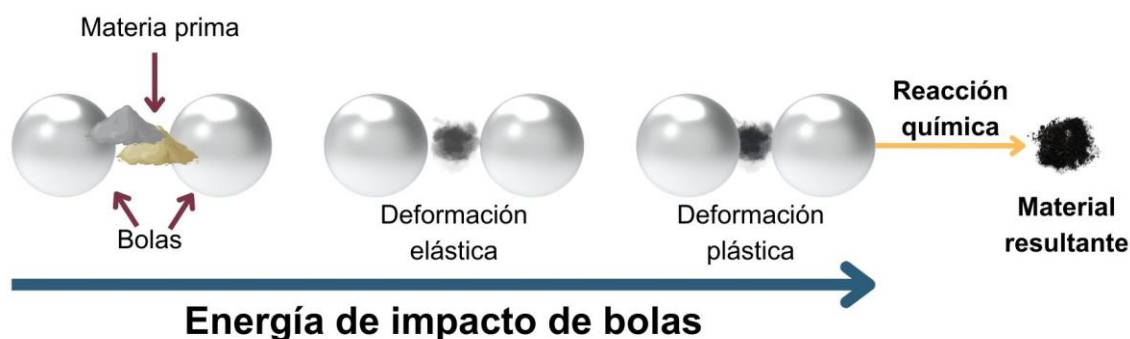


Figura 6. Principio físico de la molienda mecánica de alta energía. Adaptado de [35]
realizado con Canva.

2.7 Sinterización por descarga de plasma.

El proceso de sinterización por descarga de plasma (SPS) es una técnica de consolidación que se basa en la aplicación simultánea de presión uniaxial y corriente eléctrica [39]. Este enfoque permite obtener materiales con alta densidad a temperaturas menores al punto de fusión, gracias a la difusión atómica.

En los últimos años, el SPS se ha empleado como un método de consolidación gracias a su eficacia. Esto permite lograr una sinterización rápida y una densificación significativa, especialmente con los materiales difíciles de sinterizar incluyendo materiales extremadamente refractarios (UHTCs), nanomateriales o fases metaestables [39].

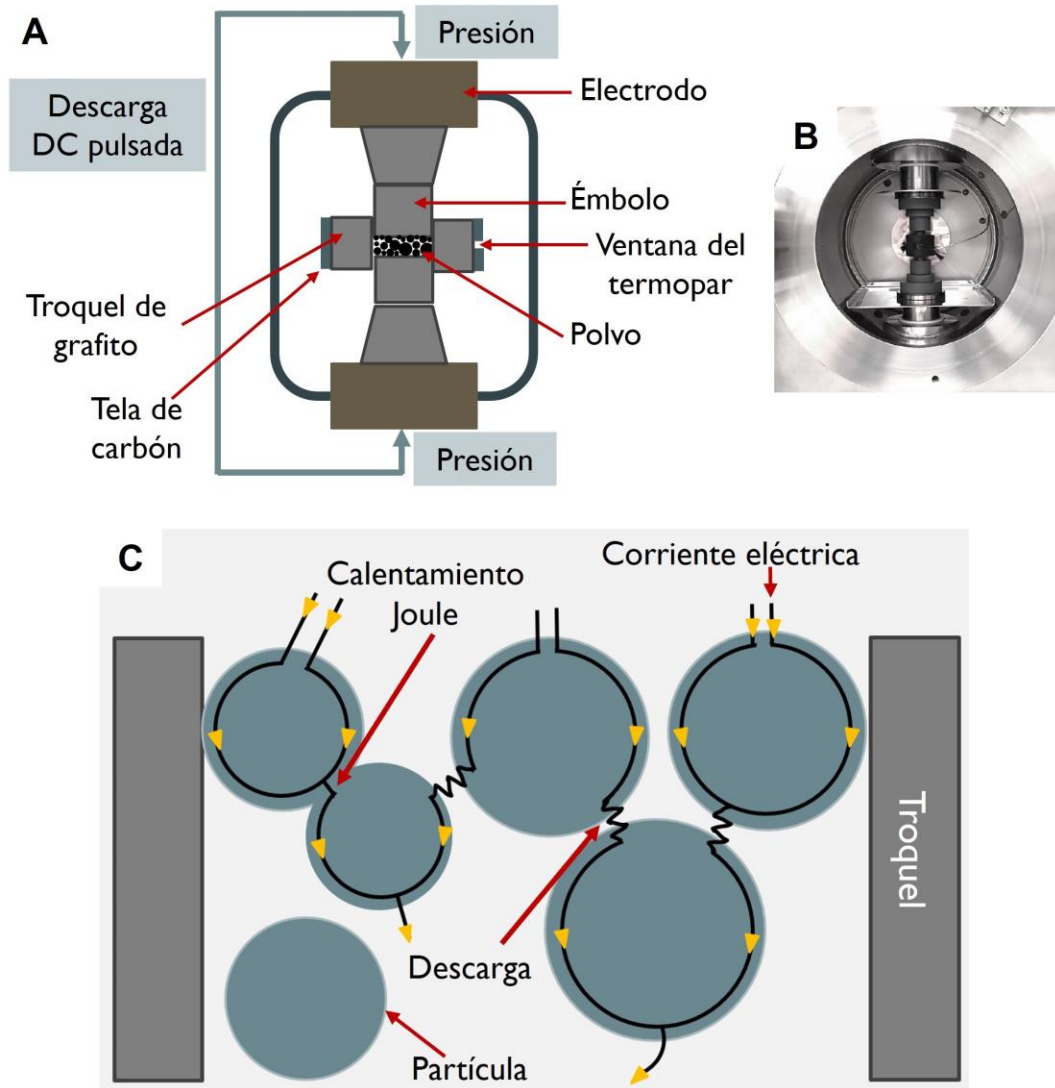


Figura 7. A) Diagrama de configuración de SPS (modificado de [41]), B) Cámara de SPS Sinter Land Labox-210 y C) esquema de flujo de corriente a través de las partículas en SPS (adaptado de [40]).

En la Fig. 7A se presenta un diagrama que ilustra la configuración de un SPS. La muestra se coloca en un dado de grafito, el cual se sitúa entre dos pistones encargados de aplicar presión uniaxial. Estos pistones actúan como electrodos, facilitando el suministro de corriente eléctrica que induce el calentamiento de la muestra. Además, la Fig. 7B presenta la configuración del SPS Sinter Land Labox-210.

La corriente circula a través de la superficie de las partículas, como se observa en la Fig. 7C. En los espacios vacíos, se originan chispas que emergen brevemente en las fronteras de las partículas de materiales pulverizados. Este calentamiento, generado por el efecto Joule, se produce por debajo de la temperatura de fusión, lo que permite la unión entre partículas individuales formando así un sólido consolidado [39,41].

2.8 Técnicas de caracterización de materiales.

La caracterización es de suma importancia en el ámbito científico dado que permite conocer a detalle características y propiedades de los materiales. En la actualidad existen una amplia gama de técnicas de análisis que permiten conocer aspectos esenciales como la estructura cristalina, morfología, tamaño y composición química, entre otros elementos relevantes. No obstante, es crucial profundizar en los fundamentos de estas técnicas para interpretar y comprender adecuadamente los resultados obtenidos.

2.8.1 Difracción de rayos X.

La técnica de difracción de rayos X (X-ray diffraction, XRD, por sus siglas en inglés) se emplea para caracterizar y analizar la estructura de materiales cristalinos. Un material cristalino puede definirse como un material sólido cuyos componentes exhiben una repetición regular en el espacio tridimensional [42].

Los rayos X tienen longitudes de onda que guardan relación con los espacios interplanares de sólidos cristalinos, y cuando estos inciden en un material a distintos ángulos ocurren fenómenos de interferencia constructiva. Estos fenómenos se rigen por la ley de Bragg, y se manifiestan cuando la diferencia en la trayectoria de los rayos X dispersados en dos planos paralelos a una distancia específica denotada como d_{hkl} coincide con un múltiplo entero de la longitud de onda [43,44].

La ley de Bragg se denota:

Ecuación 1
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Dónde: “n” es un valor entero que representa el número de reflexión, “ λ ” representa longitud de onda de los rayos X, “ d_{hkl} ” es la distancia interplanar y “ θ ” corresponde al ángulo de Bragg.

La representación de la ley de Bragg se ilustra en la Fig. 8A. Mientras que el equipo utilizado en el presente trabajo se presenta en la Fig. 8B.

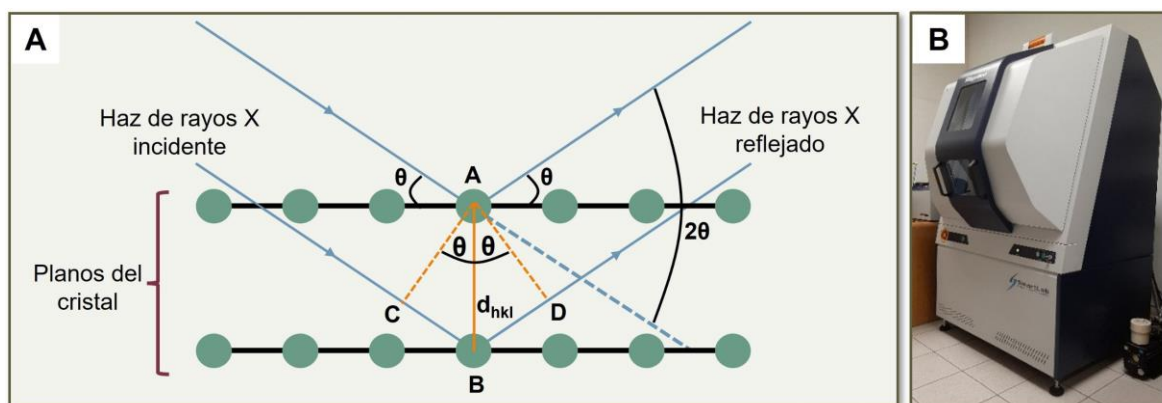


Figura 8. A) Difracción de rayos X producida por un cristal (modificada de [43]) y B) equipo Smartlab RIGAKU.

2.8.2 Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy, SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite la caracterización de la morfología, microestructura y composición química elemental, entre otros de diferentes materiales. La información obtenida a partir de las micrografías generadas se basa en las señales adquiridas durante la interacción del haz de electrones de alta energía y la muestra analizada (Fig. 9A). Estas interacciones se clasifican principalmente en dos categorías: inelásticas y elásticas [45].

Dentro de la señal inelástica, se encuentran los electrones secundarios (secondary electrons, SE, por sus siglas en inglés). Cuando el haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra, provoca la ionización de los átomos presentes, lo que resulta en la emisión de electrones libres. Estos electrones poseen una energía relativamente baja, menor a 50 eV y típicamente alrededor de 3 a 5 eV, lo que limita

su capacidad de penetración en el material. Por consiguiente, los SE proporcionan información sobre el contraste topográfico de la superficie del material (Fig. 9B).

Por otro lado, los electrones retrodispersados (backscattered electrons, BSE, por sus siglas en inglés) forman parte de la señal elástica. Estos proporcionan información detallada de la composición y topografía de los materiales. Los BSE se caracterizan por ser aquellos electrones que experimentan uno o varios eventos de dispersión y logran escapar de la superficie de la muestra con una energía superior a 50 eV.

Durante la colisión elástica entre un electrón y el núcleo atómico de la muestra, el electrón rebota con un cambio direccional de ángulo considerable. Los elementos con un número atómico más elevado presentan más cargas positivas en el núcleo, lo que ocasiona una mayor cantidad de BSE. Por lo tanto, la señal de los BSE proporciona un contraste por número atómico, apareciendo más brillantes los elementos con mayor número atómico (Fig. 9C) [45,46].

Otra clase de señal importante que surge de la interacción entre el haz de electrones y la muestra son los rayos X característicos, conocidos como energía de dispersión de rayos X (energy dispersive spectroscopy, EDS, por sus siglas en inglés). Esta señal brinda información de la composición química elemental de los materiales analizados [47].

Cuando los SE son generados, se produce una vacante en el átomo, lo que puede provocar que un electrón de una capa externa se desplace hacia una capa interna para restablecer el equilibrio. Este proceso resulta en un excedente de energía, lo que puede desencadenar dos eventos: la emisión de un electrón Auger o la emisión de un fotón de rayos X. Estos rayos X emitidos son específicos del átomo bajo bombardeo de electrones. La radiación generada por este salto de electrones entre orbitales posee una característica fundamental: la energía de los rayos X emitidos está directamente relacionada con el número atómico del elemento. Esta relación se debe a que la diferencia de energía entre orbitales aumenta conforme aumenta el peso atómico, debido al incremento en el número de nucleones en el núcleo (Fig. 9D) [45,48].

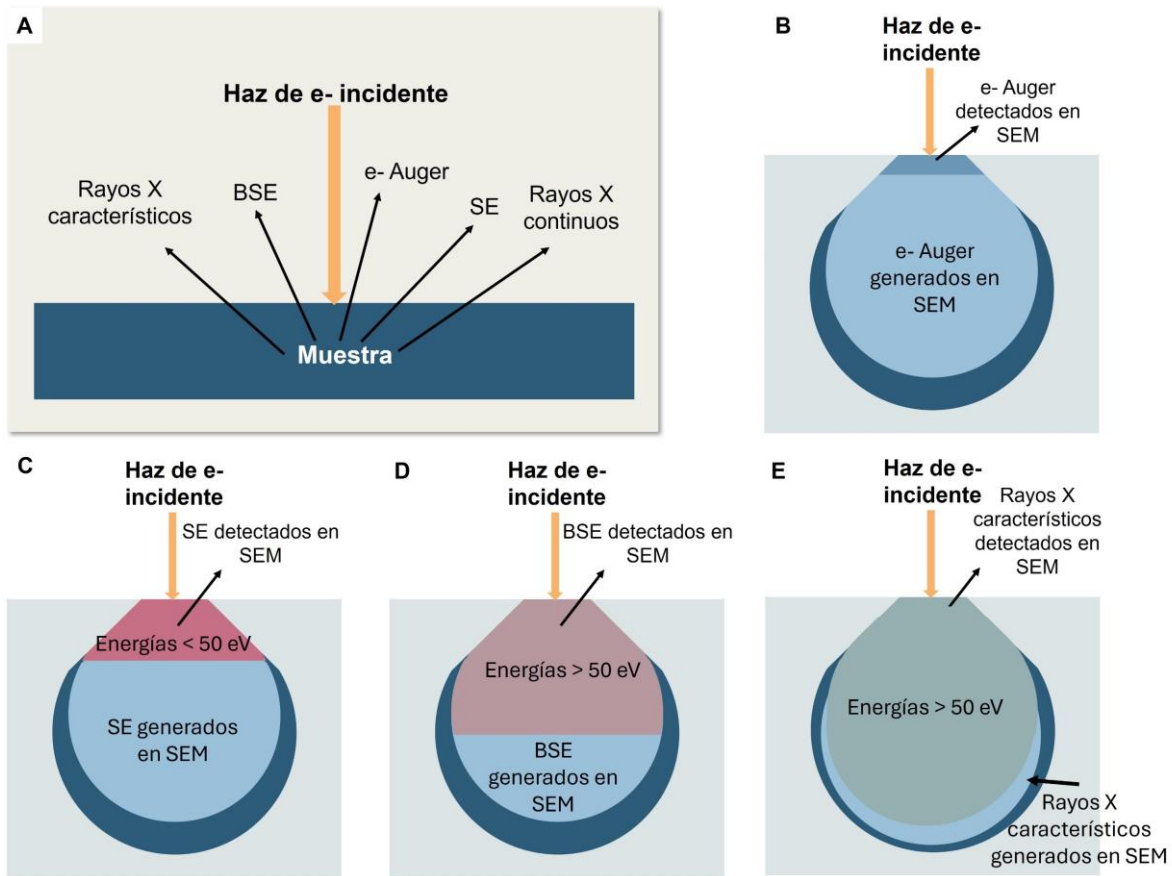


Figura 9. A) Señales producidas por la interacción del haz de electrones y la muestra en SEM. Ilustración de las áreas desde donde se pueden detectar algunas señales en SEM, (B, C, D y E). Adaptada de [45].

2.8.3 Microscopía electrónica de transmisión.

En los últimos años la técnica de microscopía electrónica de transmisión (transmission electron microscopy, TEM, por sus siglas en inglés) ha sido una herramienta invaluable en el análisis de distintos materiales. En TEM un haz de electrones de alta energía interactúa con una muestra de espesor menor a 100 nm. La dualidad de los electrones, comportándose como ondas y partículas, brinda una amplia gama de señales tales como electrones secundarios, Auger, retrodispersados, rayos X característicos, rayos X Bremsstrahlung, luz visible, entre otros, que ofrecen información detallada sobre la estructura cristalina, morfología, composición química y defectos cristalinos, entre otras (Fig. 10A) [49]. Como resultado, se obtienen distintos tipos de imágenes, como campo claro (bright field,

BF, por sus siglas en inglés), campo oscuro (dark field, DF, por sus siglas en inglés), patrones de difracción de área selecta (selected area electron diffraction, SAED, por sus siglas en inglés), alta resolución (high-resolution TEM, HR-TEM, por sus siglas en inglés), así como espectroscopías tales como EDS y la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (electron energy loss spectroscopy, EELS, por sus siglas en inglés) [50].

Las señales detectadas en TEM son consecuencia de la capacidad de los electrones para actuar como radiación ionizante, lo que implica que pueden extraer electrones vinculados al núcleo atómico mediante la transferencia de energía al incidir el haz de electrones sobre o a través del material [49].

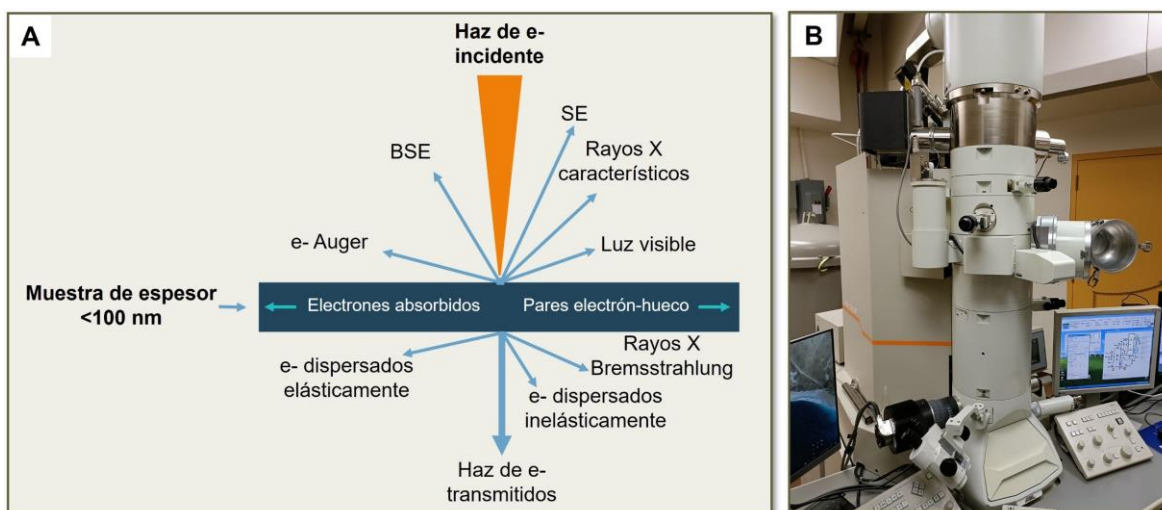


Figura 10. A) Señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra en TEM (modificada de [49]) y B) TEM JEM-2100F Jeol.

La ecuación de Broglie es fundamental para entender el comportamiento de los electrones siendo:

Ecuación 2
$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Donde: “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 [49]:

Ecuación 3

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}}$$

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

La ecuación anterior, resalta la importancia del voltaje de aceleración en el análisis por TEM, dado que un incremento en V resulta en una disminución de λ . Por lo que esta ecuación es válida únicamente para energías menores a 100 keV. En caso de que exista un mayor voltaje, se hace imperativo contemplar los efectos relativistas que se muestran en la siguiente ecuación:

Ecuación 4

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV(1+\frac{eV}{2m_0c^2})}}$$

Dónde: “ c ” es la velocidad de la luz [49].

2.8.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica avanzada para la caracterización superficial sólidos que son estables bajo condiciones de vacío, a excepción del hidrógeno y el helio. Brinda información sobre la energía de enlace, composición química (tanto cualitativamente como cuantitativamente), estados de oxidación, estructura electrónica, entre otras [51].

El principio fundamental que rige a el XPS es el efecto fotoeléctrico, fenómeno por el cual Albert Einstein se hizo acreedor del premio nobel. En la Fig. 11A se presenta un esquema que ilustra la fotoemisión de un electrón a partir del nivel de energía 1s.

Cuando la energía del fotón excede la energía de enlace del electrón, este es expulsado del átomo con una energía cinética aproximadamente igual a la diferencia entre la energía del fotón y la energía de enlace. De esta manera, la ecuación que subyace a el XPS se expresa como:

Ecuación 5

$$E_B = h\nu - E_k$$

Donde: “ E_B ” es la energía de enlace, “ E_k ” es la energía cinética y “ $h\nu$ ” es la energía del fotón (siendo h la constante de Planck y ν la frecuencia de rayos X) [52].

En la Fig. 11B se muestra un diagrama de configuración de un XPS. El cual cuenta con una cámara de vacío, una fuente de rayos X comúnmente de aluminio (Al $K\alpha$ $h\nu=1486.6$ eV), un monocromador de cuarzo, sistema de lentes, analizador de sector hemisférico, fuente de iones y un detector [51].

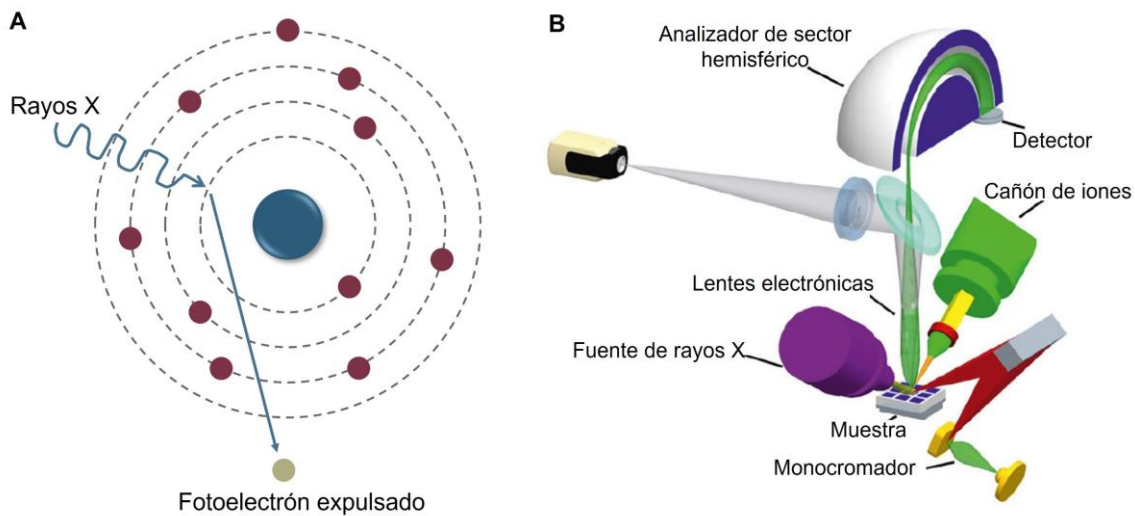


Figura 11. A) Fotoemisión de un electrón a partir del nivel de energía 1s y B) Configuración de XPS. Adaptadas de [51].

2.8.5 Ensayo de dureza Vickers.

La dureza se define como la capacidad de los materiales para resistir alteraciones físicas como la penetración, rayado y abrasión, lo que implica su resistencia a sufrir deformaciones plásticas [53,54]. En la actualidad, existen diversas técnicas para determinar la dureza de un material, las cuales varían según las características específicas de estos. Sin embargo, uno de los métodos más utilizados en la ciencia y la industria es el ensayo de dureza Vickers, ya que permite analizar muestras sólidas de distintos tamaños con diferentes niveles de dureza.

La dureza Vickers (H_v) se determina midiendo las longitudes diagonales de una huella causada al introducir un indentador piramidal de diamante (Fig. 12).

La fórmula para calcular la dureza Vickers se presenta a continuación:

Ecuación 6

$$H_v = \frac{1854.4 F}{D^2}$$

Dónde: “ H_v ” es la dureza Vickers, “ F ” es la fuerza aplicada y “ D ” es la media de las diagonales de la impresión hecha por el indentador [55].

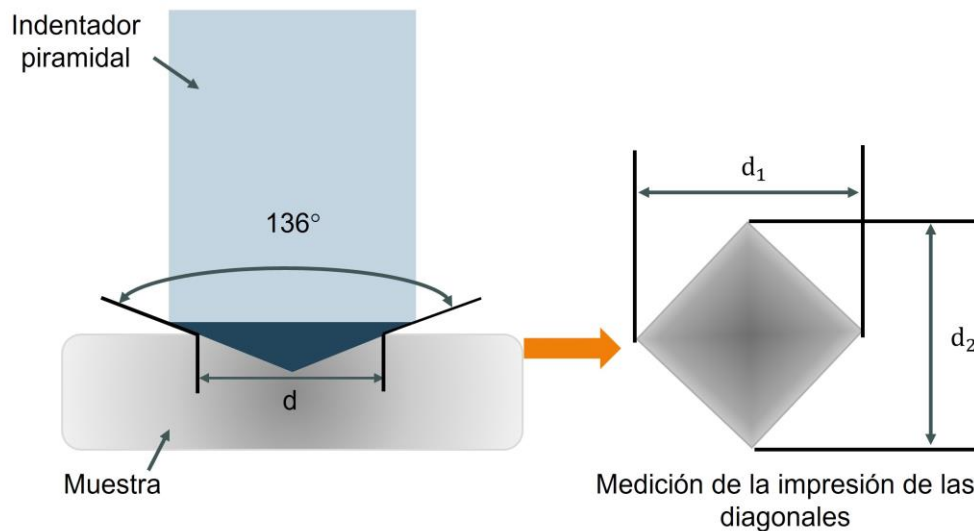


Figura 12. *Indentador Vickers.*

Los ensayos de dureza Vickers se clasifican en tres tipos:

- Microdureza: $0.098 \leq F < 1.961$ N
- Carga baja: $1.961 \leq F < 49.03$ N
- Carga alta: $49.03 \text{ N} \leq F$

Es importante destacar que la dureza Vickers está intrínsecamente relacionada a la carga aplicada durante el ensayo (a menor carga mayor la dureza), al tiempo en el que el indentador permanece en la muestra (normalmente 15 s) y a la adecuada preparación de la muestra. Estos factores influyen significativamente en los resultados obtenidos y en la precisión de la medición de la dureza de los materiales [56,57].

III. ANTECEDENTES.

3.1 Métodos de síntesis de polvos de TaC.

Se han empleado diversos métodos para la síntesis de polvos de TaC. Li et al. llevaron a cabo un proceso de reacción de estado sólido, utilizando como materia prima Ta_2O_5 y C_3N_4 a 1150 °C por 1 h [58]. Por su parte, Liu et al. obtuvieron polvos de TaC mediante la combinación de las técnicas de sol-gel y SPS. Emplearon TaCl_5 y resina fenólica como fuente de carbono y los disolvieron en etanol a 80 °C. Después de 6 h, se formaron geles que se secaron a 120 °C por 24 h. Posteriormente, llevaron a cabo una pirólisis a 800 °C, seguida de SPS con temperaturas que oscilaron entre 1400 y 1600 °C [59]. Sevast'yanov et al. sintetizaron polvos de TaC mediante una reducción carbotérmica, utilizando Ta_2O_5 y carbono como materiales de partida a temperaturas desde los 850 hasta 1200 °C y presiones entre 10^{-5} a 10^{-4} MPa [60]. Carvajal-Campos et al. obtuvieron partículas de TaC utilizando un horno solar mediante una reducción carbotérmica. Como materia prima utilizaron TaCl_5 y resina fenólica a 1200 °C por 30 min bajo atmósfera controlada de gas argón [61].

3.2 Molienda mecánica como método de síntesis de polvos de TaC.

Hay pocos reportes del uso de HEBM como método de síntesis polvos de TaC, Garcia-Mendoza et al. emplearon HEBM durante 50 min para sintetizar polvos de TaC [62]. Sin embargo, la LEBM ha sido empleada en diversos estudios. Manotas-Albor et al. sinterizaron nanodispersoides de TaC en una matriz de cobre, emplearon la molienda mecánica bajo atmósfera controlada de nitrógeno a distintos tiempo de molienda (10, 20 y 30 h), seguido de extrusión en caliente [63]. Liu et al. utilizaron la molienda mecánica por 4 h para homogeneizar polvos de TaC y Si_3N_4 , el material resultante fue secado a 80 °C y consolidado mediante SPS a 1700 °C bajo una presión constante de 30 MPa [64]. Por otro lado, Li et al. emplearon la molienda mecánica para tratar polvos comerciales de TaC-SiC por 12 h, el material resultante fue consolidado por SPS a 1600 °C bajo una presión de 30 MPa durante 3 min [65].

Para mezclar polvos comerciales de TaC y HfC, Cedillos-Barraza et al. utilizaron la molienda mecánica por 12 h para posteriormente consolidar el material por SPS a 2450 °C [66].

3.3 Métodos de consolidación de TaC.

La densificación del TaC ha sido un reto en los últimos años, por lo que se han utilizado diversas técnicas para la consolidación de este material. Li et al. llevaron a cabo la sinterización de TaC-SiC empleando la técnica de SPS a 1600 °C bajo una presión de 30 MPa [65]. Chun et al. sinterizaron TaC mediante SPS a 1800 °C, bajo una presión constante de 80 MPa [67]. Mientras que Zhang et al. consolidaron TaC via HP a temperaturas desde los 1900 a 2400 °C [25]. Firouz et al. sinterizaron TaC por HP a 2000 °C por 45 min a 40 MPa de presión [68]. Por otro lado, Sun et al. utilizaron el método de alta presión para sinterizar TaC a 1400 °C a una presión de 5.5 GPa [69].

3.4 Carburos de metales de transición y otros materiales como ayuda al sinterizado.

La consolidación del TaC se ha reportado tanto con o como sin la adición de materiales que facilitan la sinterización. La incorporación de diversos elementos como HfC, SiC, B₄C, MoSi₂, WC, entre otros, ha demostrado ser una estrategia efectiva para mejorar la densificación y dureza del TaC. Li et al. llevaron a cabo la sinterización de TaC-SiC por SPS a 1600 °C bajo una presión de 30 MPa durante 3 min [65]. En un estudio similar, Zhong et al. consolidaron TaC-Si a través de SPS a 1700 °C, aplicando una presión de 30 MPa por 5 min [70]. Por otro parte, Bakshi et al. sinterizaron TaC- B₄C mediante SPS a 1850 °C, variando la presión desde 100 hasta 363 MPa [23]. Mientras que Kelly et al. incorporaron WC a TaC con el objetivo de prevenir el crecimiento de granos e incrementar la densificación del material [29].

IV. JUSTIFICACIÓN.

El carburo de tántalo es un candidato excepcional para aplicaciones en UHTCs, gracias a sus características tales como elevada dureza, alto punto de fusión, resistencia al ataque químico y buena conductividad térmica y eléctrica. Sin embargo, los procesos de síntesis aplicados en la actualidad requieren de alta temperatura y/o extensos tiempos de fabricación.

La consolidación de este material ha presentado desafíos significativos, debido al bajo coeficiente de autodifusión generado por el enlace covalente entre el Ta y el C. Distintos métodos se han implementado para lograr la densificación del TaC. Entre estos, destacan el SPS, HP y métodos de alta presión, los cuales operan a temperaturas superiores a los 1600 °C y pueden alcanzar presiones de hasta 5.5 GPa.

El estudio y desarrollo de estrategias innovadoras para superar los desafíos asociados con la síntesis y consolidación del TaC se presentan como áreas cruciales de investigación en la búsqueda de optimizar la eficiencia y viabilidad de este compuesto en aplicaciones de UHTCs. Por lo que se requieren métodos de síntesis que permitan la obtención del material en condiciones ambientales en un lapso breve, así como técnicas de consolidación que generen productos densos con elevada dureza a temperatura inferior a la reportada.

La reducción de tiempo en la fabricación de estos materiales, combinada con la obtención de productos a baja temperatura, desempeña un papel fundamental en la optimización de los costos de producción.

V. HIPÓTESIS.

La combinación de los métodos de síntesis de molienda mecánica de alta energía y sinterización por descarga de plasma permiten la obtención de cerámicas de ultra alta temperatura en un lapso de molienda reducido y baja temperatura de sinterización. Además, se postula que la variación de las condiciones de síntesis desempeña un papel fundamental en los procesos de densificación y en la dureza de los materiales resultantes.

VI. OBJETIVOS.

6.1 Objetivo general.

El objetivo general de esta investigación es sintetizar y consolidar cerámicas de ultra alta temperatura mediante el empleo de las técnicas de molienda mecánica de alta energía y sinterización por descarga de plasma. A través de estos procesos, se busca caracterizar el material abordando aspectos claves como la estructura, composición química, morfología y dureza. Además, se tiene como objetivo elucidar la relación entre las condiciones de síntesis empleadas y las propiedades finales del material, centrándose en comprender como las variables del proceso determinan la estructura y dureza de las cerámicas de ultra alta temperatura.

6.2 Objetivos específicos.

- Sintetizar cerámicas de ultra alta temperatura por molienda mecánica de alta energía bajo distintas condiciones para evaluar su influencia en las propiedades finales del material.
- Determinar la formación del material e identificar su estructura cristalina mediante difracción de rayos X (XRD).
- Realizar refinamiento Rietveld para cuantificar el porcentaje de fase de los materiales y determinar el tamaño de cristalito.
- Explorar la morfología y composición química elemental de los materiales a través de microscopía electrónica de barrido (SEM).

- Analizar la estructura cristalina de los compuestos por microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Consolidar los polvos de las muestras por sinterización por descarga de plasma.
- Determinar la densidad de las muestras.
- Elucidar si hubo un cambio en las fases de las muestras después del sinterizado mediante XRD y caracterizar la composición química superficial por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).
- Evaluar la dureza Vickers de los materiales a través de un ensayo de indentación.
- Identificar la distribución de los elementos en la superficie de la muestra y examinar las huellas de indentación mediante microscopía electrónica de barrido.

VII. METODOLOGÍA.

La metodología del presente trabajo se presenta en la Fig. 13.

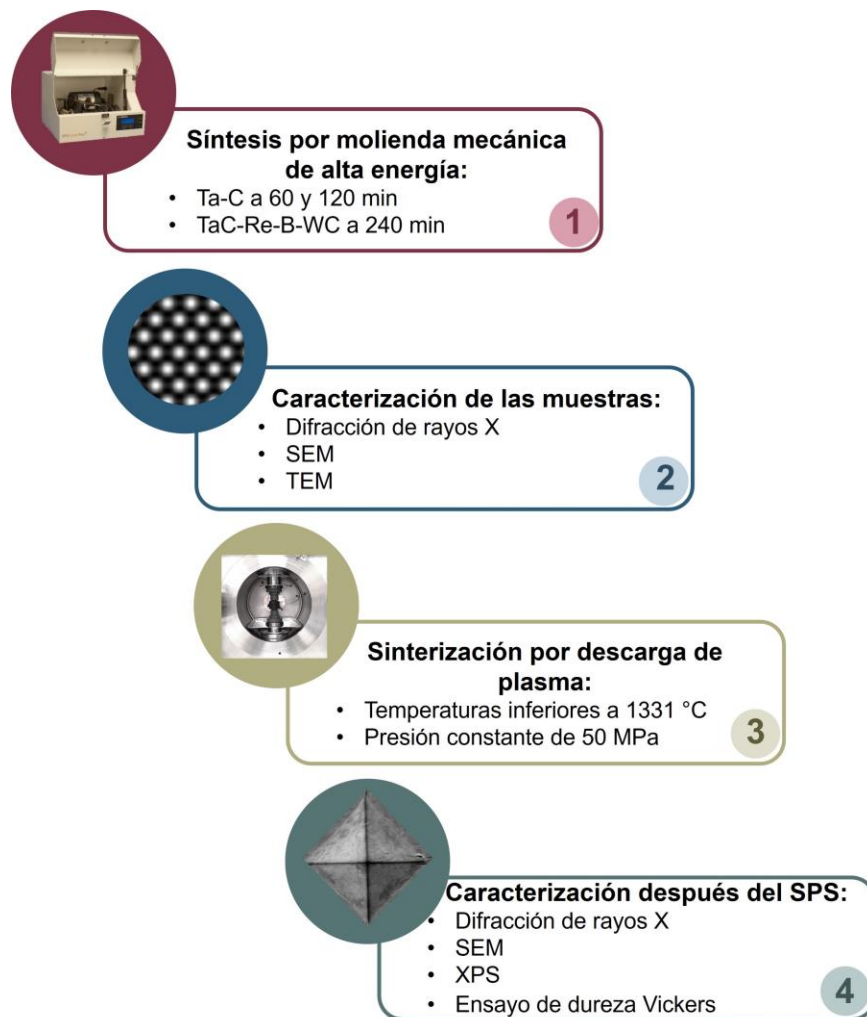


Figura 13. Metodología del presente trabajo.

7.1 Selección de materiales.

La síntesis de carburo de tántalo se realizó empleando una metodología previamente establecida [17,62]. En términos generales para la obtención del primer material, el carburo de tántalo se preparó a partir de una mezcla estequiométrica de polvos de tántalo (Sigma-Aldrich, 99.9%) y carbono (grafito, Sigma-Aldrich, 20 μm) con una relación molar de 1:1. Por otro lado, en el caso del segundo material se añadieron Re (Sigma-Aldrich, 99.995%) y boro (Sigma-Aldrich, 99%) a los

elementos previamente mencionados. La materia prima en ambos casos se colocó en un mortero de ágata y se trató mecánicamente hasta obtener un polvo homogéneo.

7.2 Síntesis por molienda mecánica de alta energía.

El proceso de HEBM se llevó a cabo en un molino SPEX SamplePrep 8000M Mixer/Mill (Fig. 14). Se realizaron ciclos de 5 minutos de molienda y 10 minutos de pausas para minimizar el sobrecalentamiento. Las condiciones de síntesis se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de síntesis de molienda mecánica de alta energía.

Molino SPEX samplePrep 8000M Mixer/Mill		
	Muestra TaC-WC	Muestra TaC-Re-B-WC
Velocidad (rpm)	1060	1060
Tiempo de molienda (min)	60 y 120	240
Capacidad (mL)	50	50
Diámetro de las bolas (mm)	10	10
Número de bolas	10	10
Material de molienda	WC	WC
Relación de bolas a polvo	115:1	115:1



Figura 14. Molino de bolas SPEX SamplePrep 8000M Mixer/Mill.

7.3 Sinterización por descarga de plasma.

La consolidación de los materiales se llevó a cabo con un equipo SPS Sinter Land Labox-210 (Sinter Land Inc., Japón) (Fig. 15). Los polvos obtenidos por HEBM se colocaron en un dado de grafito de 10 mm de diámetro, en su interior se colocó previamente papel grafito de 1 mm de espesor con el propósito de facilitar la extracción de la muestra después del proceso de sinterización. Las muestras se consolidaron a temperaturas inferiores a 1331 °C, con una velocidad de calentamiento de 150 °C/min y una presión constante de 50 MPa. Como resultado, se obtuvieron muestras cilíndricas con un diámetro de 10 mm y un espesor aproximado de 2 mm.



Figura 15. Equipo de sinterizado por descarga de plasma Sinter Land Labox-210.

7.4 Caracterización de los polvos de TaC-WC.

7.4.1 Difracción de rayos X.

La formación de las muestras se monitoreó por difracción de rayos X (XRD). Para identificar las fases cristalinas en la muestra, se realizó un análisis de XRD en un difractómetro Rigaku Smartlab (Rigaku Corp., Japón) operando a 40 kV y 44 mA utilizando una fuente de radiación de Cu K α ($\lambda=1.5406$ Å). Las condiciones de medición fueron las siguientes: 10-90° en 2 θ y un tamaño de paso de 0.01°, con una velocidad de 4°/min para la indexación de los difractogramas mientras que para el

refinamiento Rietveld de 1°/min. Los picos fueron indexados utilizando la base de datos PDF4+2022. Para determinar el porcentaje de fases presentes en la muestra se realizó un refinamiento Rietveld utilizando el software X'Pert High Score Plus V 5.0 [71].

7.4.2 Microscopía electrónica de barrido.

Los análisis de morfología y composición química elemental se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido SEM Quanta 250 FEG FEI (actualmente Thermofisher Scientific Inc., EUA). La captura de las micrografías en los modos de electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés) y electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés) se efectuaron a 20 kV, mientras que en la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) se capturó a 5 kV.

7.4.3 Microscopía electrónica de transmisión.

El análisis de microestructura y la determinación de la estructura cristalina se realizaron con un microscopio electrónico de transmisión TEM JEOL JEM-2100F (JEOL Ltd., Japón) a 200 keV. El análisis de los datos se llevó a cabo con el software Digital Micrograph®. Además, en la simulación de patrones de difracción de electrones y micrografías de HR-TEM se utilizó el software MacTempasX®.

7.5 Preparación y caracterización de las muestras después del proceso de sinterizado.

7.5.1 Determinación de la densidad de las muestras.

Previo al montaje de las muestras en la resina, se realizó la medición de la densidad. La densidad experimental de los materiales se midió utilizando el método de Arquímedes, mientras que las densidades teóricas se calcularon por la ley de mezclas. La densidad relativa se cuantificó como la fracción porcentual de la densidad experimental entre la densidad teórica.

7.5.2 Preparación de las muestras después del proceso de sinterizado.

Se removió el papel grafito de las muestras resultante del proceso de SPS. Posteriormente, se fijaron en una resina EpoThin de Buehler (resina epoxi 20-3442-032 y endurecedor epoxi 20-3440-016). Una vez que la resina se solidificó, se realizó el pulido de las muestras con el objetivo de lograr una superficie uniforme y lisa.

7.5.3 Difracción de rayos X de las muestras consolidadas.

Para la determinación de las fases cristalinas presentes en la muestra se realizó un análisis de XRD en un difractómetro Rigaku Smartlab (Rigaku Corp., Japón) operando a 40 kV y 44 mA utilizando una fuente de radiación de Cu K α ($\lambda=1.5406$ Å). Las condiciones de medición fueron las siguientes: 10-90° en 2θ y un tamaño de paso de 0.01° con la misma velocidad de barrido mencionada anteriormente. Los picos fueron indexados utilizando la base de datos PDF4+2022.

7.5.4 Espectroscopía por fotoelectrones emitidos por rayos X.

La determinación de la composición química de los materiales se llevó a cabo con XPS en un equipo ESCALAB QXi (ThermoFisher Scientific Inc., USA). Se utilizó una fuente de rayos X monocromática de Al K α ($h\nu=1486.6$ eV) con una resolución de 0.1 eV, a un ángulo de colección perpendicular. La presión de la cámara de análisis fue de $<10^{-9}$ Torr. La deconvolución de los picos se realizó con el software VG Advantage (ThermoFisher Scientific™). La energía fue calibrada ajustando los picos C1s C-C a 284.8 eV. Con el fin de eliminar los remanentes del papel grafito así como las impurezas del material de pulido, se realizó una pulverización con gas Ar con una energía de 2 keV.

7.5.5 Microscopía electrónica de barrido de las muestras consolidadas.

Para determinar la distribución de los elementos en la superficie de la muestra se realizó un análisis en un microscopio electrónico de barrido modelo SEM quanta 250 FEG FEI (actualmente ThermoFisher Scientific Inc., EUA). Las micrografías así como el mapeo se obtuvieron a 20 keV.

7.5.6 Ensayo de dureza Vickers.

La cuantificación de dureza Vickers, se llevó a cabo con un medidor de dureza para ensayo micro-Vickers Mitutoyo HM-220 (Mitutoyo corp., Japón). La medición se realizó de acuerdo con la norma ASTM Standard E384-17 [56] mediante la aplicación de diferentes cargas de microindentación (0.49 y 0.98 N) y de carga baja (2.94, 4.9 y 9.8 N) con un tiempo de indentación en ambos casos de 15 s. Se realizaron cinco pruebas por carga para obtener el valor medio de dureza y su desviación estándar.

La dureza Vickers se calculó utilizando la Ecuación 1 [53], midiendo las longitudes diagonales de las huellas impresas por un indentador de diamante piramidal con un ángulo de 136°.

Ecuación 7

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

Donde, Hv es la dureza Vickers en GPa, F es la fuerza aplicada en gramos-fuerza (gf) y D es la media de las diagonales de la huella impresa por el indentador en μm [72].

Además, se corroboró que los resultados de dureza siguieran la función de efecto de tamaño de indentación normal (indentation size effect, ISE, por sus siglas en inglés) que se rige por la ecuación 8 [73]:

Ecuación 8

$$H = Ho \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{h}{\delta}} \right)^2$$

Donde, Ho es la dureza Vickers, h es la penetración del indentador en la muestra y δ es la constante de desviación de penetración del equipo.

VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Sección I: Muestra TaC-WC

I.8.1 Síntesis y caracterización de polvos de TaC-WC.

En esta sección se presentarán y discutirán los resultados de la síntesis por HEBM y caracterización mediante XRD, SEM y TEM de polvos de TaC-WC a 60 y 120 min de HEBM. La muestra obtenida a 60 min se etiquetará como TaC-WC-60 mientras que la de 120 min se identificará como TaC-WC-120.

I.8.1.1 Difracción de rayos X.

Para monitorear y verificar la síntesis de TaC-WC por HEBM, se llevó a cabo un análisis de XRD. Los difractogramas obtenidos se presentan en la Fig. 16. En el difractograma correspondiente a la materia prima, se identificaron las fases de Ta (grupo espacial $Im\bar{3}m$) y grafito (grupo espacial $P6_3/mmc$). Después de 30 min de HEBM, comenzó la formación de TaC (grupo espacial $Fm\bar{3}m$). Además, se detectó WC (grupo espacial $P\bar{6}m2$), la presencia de este compuesto se atribuye al material de molienda (tazón y bolas). A los 60 min, se puede apreciar la formación del TaC. La síntesis se continuó hasta los 120 min, en donde se evidencia un aumento en la intensidad de los picos característicos del WC. Este fenómeno se relaciona con el desgaste del material de molienda. A pesar de la presencia de WC en la muestra, no se evidenció ninguna reacción entre el TaC y el WC.

Como se mencionó anteriormente, el TaC ha sido sintetizado distintas rutas, usualmente empleando temperaturas mayores a 800 °C. No obstante, en el presente trabajo, la formación de TaC comenzó a los 30 min, y la síntesis se completó los 60 min a temperatura y presión ambiente. Este resultado destaca la eficiencia de la HEBM como método de síntesis de TaC-WC.

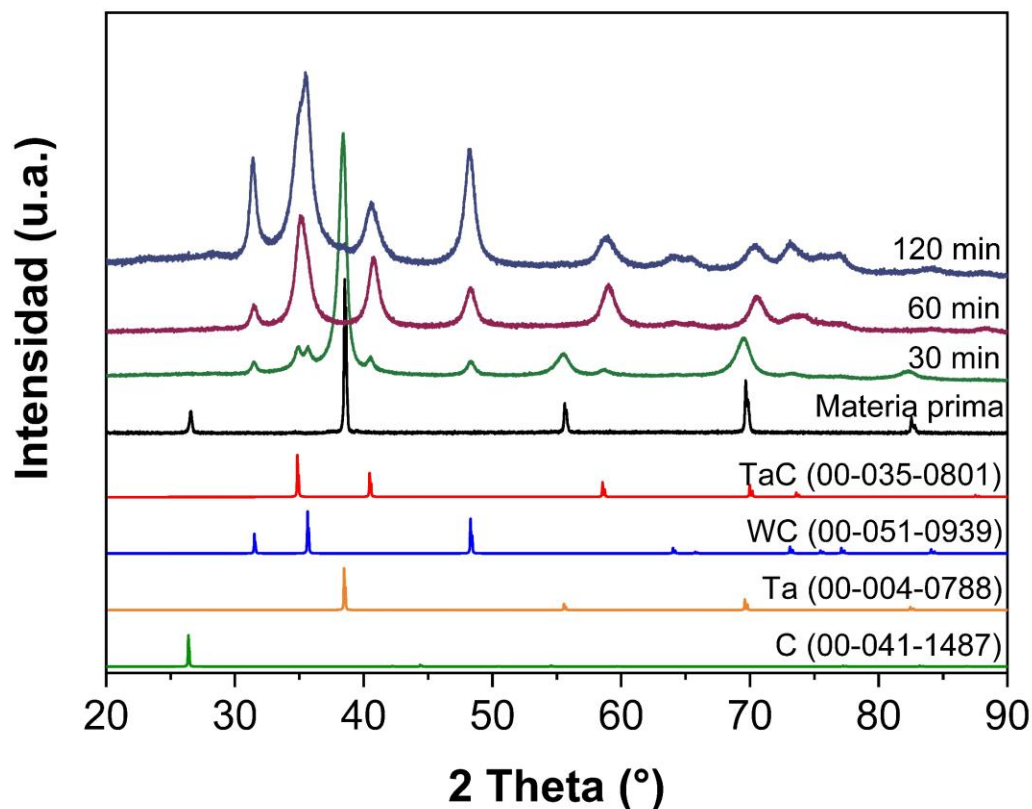


Figura 16. Difractogramas de polvos de TaC-WC.

1.8.1.2 Refinamiento Rietveld.

Para determinar el porcentaje de fase presente en las muestras en función del tiempo de molienda, se realizó un refinamiento Rietveld. Este método implica la generación de un difractograma calculado que se ajusta a uno experimental, teniendo en cuenta parámetros instrumentales y estructurales [74].

La Fig. 17 presenta el refinamiento Rietveld de las muestras de TaC-WC. De acuerdo con el análisis realizado, la muestra TaC-WC-60 (Fig. 17A) mostró un porcentaje de fase en peso (wt.%) de 70.7 para el TaC, mientras que el WC representó el 29.3 wt.%, con valores de $R_{exp}=5.34$, $R_p=3.75$ y $R_{wp}=4.88$.

Por otro lado, la muestra TaC-WC-120 (Fig. 17B) presentó un porcentaje de fase de 52.3 wt.% para el TaC y de 47.7 wt.% en el caso del WC, con valores de $R_{exp}=3.69$, $R_p=2.79$ y $R_{wp}=5.02$.

Es evidente que a medida que aumenta el tiempo de síntesis, se incrementa el desgaste de material de molienda, resultando en un mayor contenido de WC en la muestra. No obstante, se puede apreciar que tiempos prolongados de HEBM no inducen algún cambio de fase.

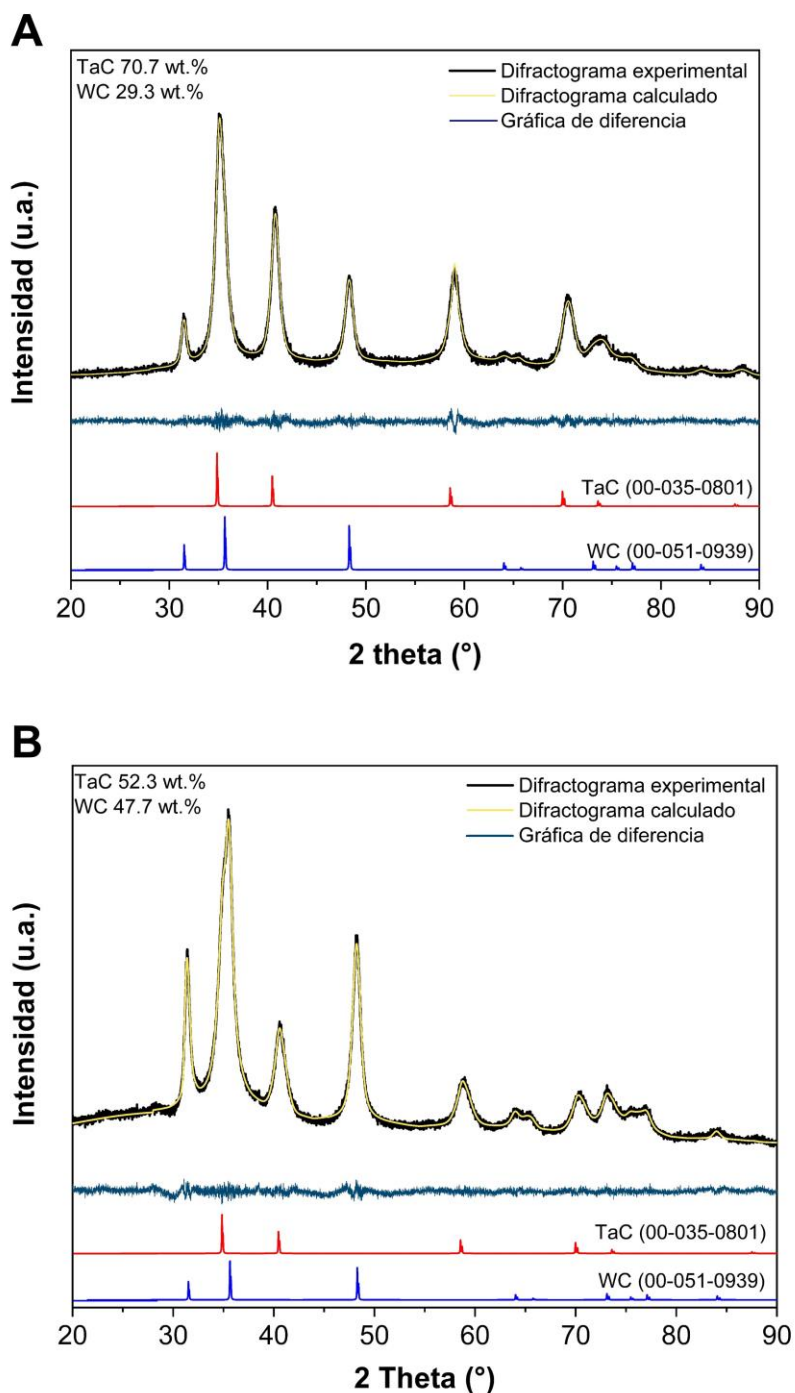


Figura 17. Refinamiento Rietveld de TaC-WC. A) a 60 min y B) a 120 min.

Tabla 4. Estructura, parámetros de red, tamaño de cristalito y valores de Rietveld del TaC-WC a diferentes tiempos de molienda.

Tiempo de molienda	60 min		120 min	
	TaC	WC	TaC	WC
Estructura				
Grupo espacial	$Fm\bar{3}m$	$P\bar{6}m2$	$Fm\bar{3}m$	$P\bar{6}m2$
Átomos	Ta ; C	W ; C	Ta ; C	W ; C
Posiciones de Wyckoff	4b ; 4a	1a ; 1d (z=0.5)	4b ; 4a	1a ; 1d (z=0.5)
Ocupación	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
wt. %	70.7	29.3	52.3	47.7
Parámetros de red				
a/Å	4.42	2.90	4.44	2.91
b/Å	-	-	-	-
c/Å	-	2.84	-	2.84
V/Å ³	86.86	20.79	88.06	20.83
Tamaño de cristalito (Å)				
	77.7	83.4	62.1	105.4
Valores de Rietveld				
R _{exp}	5.34		3.69	
R _p	3.75		2.79	
R _{wp}	4.88		5.02	

Los parámetros de red, la estructura cristalina, el tamaño de cristalito y los resultados derivados del refinamiento Rietveld se muestran en la Tabla 4. A medida que se prolonga el tiempo de molienda, se evidencia una alteración en los valores de parámetro de red 'a' para el TaC, pasando de $a=4.42$ Å a $a=4.44$ Å. Este

incremento del parámetro de red con el aumento del porcentaje de WC se ha observado en diversas investigaciones [75] y se atribuye principalmente a la incorporación de impurezas presentes en la materia prima o material de molienda durante el proceso de síntesis [66,75]. Sin embargo, es importante destacar que los parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld concuerdan de manera consistente con los valores reportados en la base de datos PDF4+ 2022. Lo que indica que no hay una deformación de la red cristalina en ambas muestras.

1.8.1.3 Microscopía electrónica de barrido.

La morfología, distribución del tamaño de partícula y el análisis químico-elemental de las partículas de TaC-WC-60 se presentan en la Fig. 18. Se aprecia que la muestra consiste en partículas caracterizadas por una morfología irregular, con un tamaño promedio de $1.4 \pm 0.9 \mu\text{m}$ (Fig. 18 A y C). El espectro EDS obtenido del área señalada en la Fig. 18B, revela que las partículas están constituidas principalmente de tantalio (Ta), carbono (C) y tungsteno (W) (Fig. 18D). La presencia de oxígeno (O) podría sugerir una oxidación en la superficie de la muestra.

Los polvos de TaC-WC-120 exhiben una morfología irregular, con un tamaño promedio de $0.9 \pm 0.6 \mu\text{m}$ (Fig. 19 A y C). El espectro EDS obtenido del área azul marcada en la Fig. 19B muestra la presencia de Ta, C, W y O (Fig. 19D). Es evidente que a medida que se prolonga el tiempo de molienda el tamaño de partícula disminuye, aunque simultáneamente se registra un incremento en la cantidad de WC.

La morfología irregular y el tamaño promedio de las partículas obtenidas mediante HEBM para ambos tiempos son consistentes con polvos comerciales de TaC fabricados por diversas empresas y empleados en distintas investigaciones [25,66,70]. Sin embargo, es destacable que en el presente estudio, la síntesis de polvos de TaC por HEBM se logró en 60 min, sin necesidad de recurrir a fuentes externas de calor o presión.

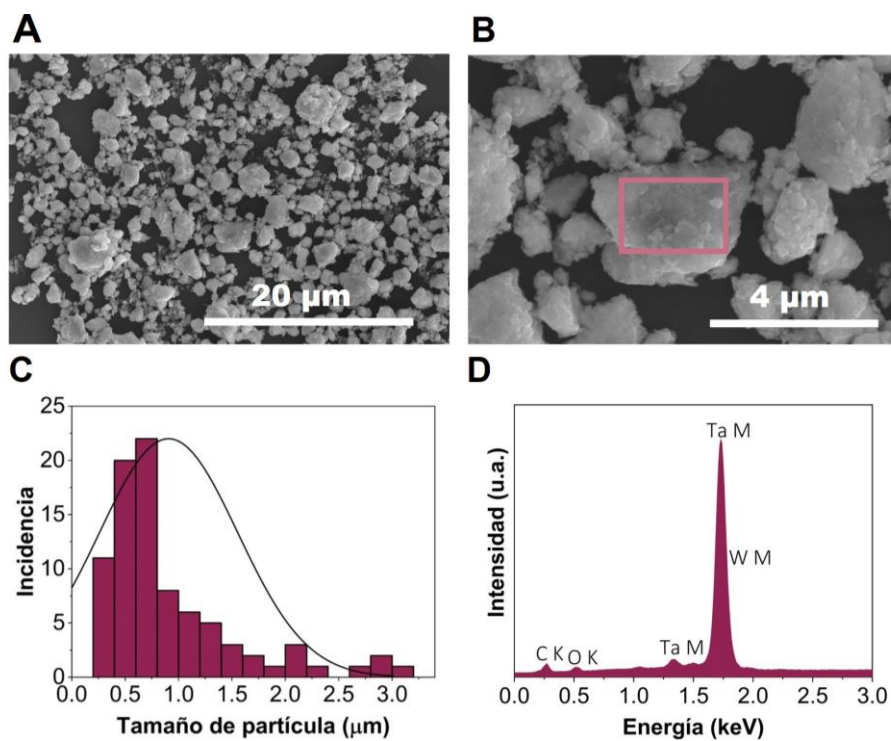


Figura 18. Análisis SEM. A) Partículas de TaC-WC-60, B) magnificación de A, C) gráfica de distribución de tamaño de partícula y D) espectro EDS.

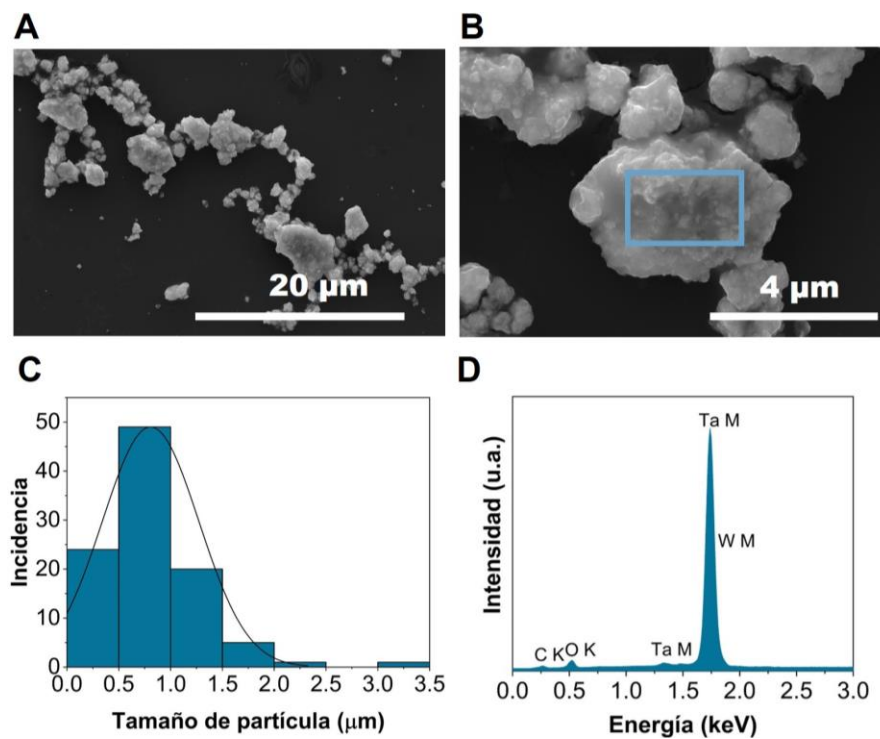


Figura 19. Análisis SEM. A) Partículas de TaC-WC-120, B) magnificación de A, C) gráfica de distribución de tamaño de partícula y D) espectro EDS.

1.8.1.4 Microscopía electrónica de transmisión.

Las micrografías adquiridas por TEM de los polvos de TaC-WC-60 se presentan en la Fig. 20. En la imagen obtenida en modo BF, se identifican partículas con una morfología irregular (Fig. 20A), lo que concuerda con los hallazgos del análisis realizado mediante la técnica SEM.

Se obtuvo el patrón SAED de las partículas representadas en la Fig. 20A. Se concluyó que el SAED corresponde a un material policristalino debido a la presencia de anillos (Fig. 20B). Además, al indexar el patrón, se determinaron las distancias interplanares de 2.5, 2.2, 1.5 y 1.3 Å, correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311), respectivamente. Estos resultados corroboran la formación del TaC (grupo espacial $Fm\bar{3}m$), en concordancia con los productos obtenidos mediante XRD. Para ratificar el análisis, se llevó a cabo una simulación del SAED. En la Fig. 20C se presenta el SAED simulado en comparación con el experimental, la cual presenta un buen ajuste, confirmando la presencia de TaC.

La micrografía obtenida mediante HR-TEM se muestra en la Fig. 20D. En el análisis realizado en el área señalada en azul, se identificaron las distancias interplanares de 2.5 y 2.2 Å, correspondientes a los planos (111) y (200) del TaC, respectivamente. La Fig. 20E exhibe la simulación de HR-TEM en comparación a la micrografía experimental, adquirida desde un eje de zona $[01\bar{1}]$. Estas simulaciones permiten verificar la estructura cristalina del material. Los resultados de la simulación concuerdan con la micrografía experimental, reforzando la validez de los resultados.

Asimismo, se realizó el análisis en distintas zonas y se detectó presencia de WC (grupo espacial $P\bar{6}m2$), ya que se indexaron las distancias interplanares de 2.8 y 2.5 Å, correspondientes a los planos (0001) y $(10\bar{1}0)$, respectivamente (Fig. 20G). La corroboración de estos resultados se llevó a cabo con una simulación de HR-TEM, como se muestra en la Fig. 20F.

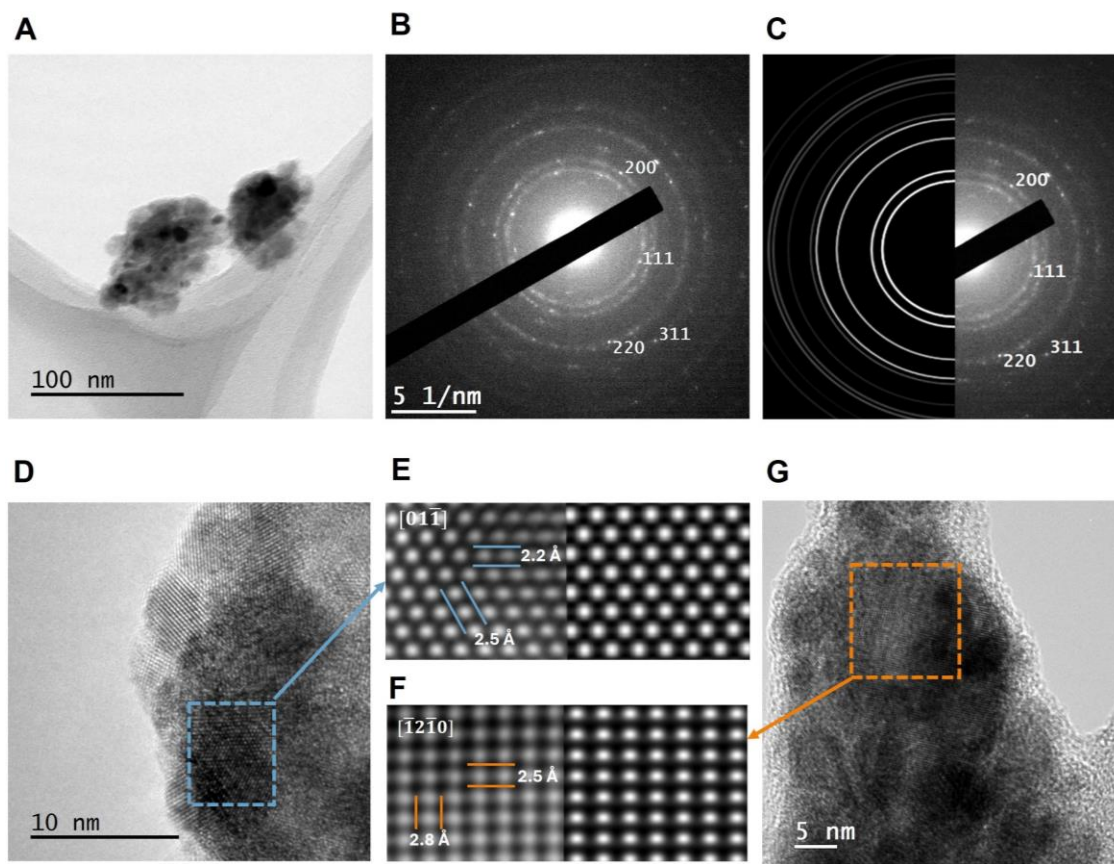


Figura 20. Análisis TEM de TaC-WC-60. A) Micrografía de campo claro, B) patrón de difracción de electrones de área selecta, C) simulación SAED vs experimental, D) micrografía de HR-TEM de TaC, E) simulación de HR-TEM vs experimental del recuadro azul en D, F) simulación de HR-TEM vs experimental del recuadro naranja en G y G) micrografía de HR-TEM de WC.

Se realizó el análisis de TEM a las muestras TaC-WC-120 (Fig. 21). En la micrografía de BF, se distinguen partículas con morfología irregular (Fig. 21A). El SAED obtenido de las partículas de las Fig. 21A, reveló distancias interplanares de 2.5, 2.2, 1.5 y 1.3 Å, correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) del TaC, respectivamente. Además, se identificó la distancia interplanar de 1.8 Å, que corresponde al plano (10 $\bar{1}$ 1) del WC (Fig. 21B). Para respaldar el análisis, se llevó a cabo la simulación de SAED, que mostró una correlación con el patrón experimental (Fig. 21C). Asimismo, se adquirió una micrografía por HR-TEM presentada en la Fig. 21D. El estudio realizado en el recuadro azul identificó las distancias interplanares de 2.5 y 2.2 Å, correspondientes a los planos (111) y (200)

del TaC, respectivamente. La simulación de HR-TEM se ajusta a las micrografías experimentales adquiridas desde el eje de zona $[01\bar{1}]$ (Fig. 21E).

Al realizar el análisis en distintas zonas, se detectó la presencia de WC (Fig. 21G), ya que se encontraron las distancias interplanares de 2.8 y 2.5 Å, correspondientes a los planos (0001) y $(10\bar{1}0)$, respectivamente. Además, la simulación de HR-TEM en comparación con la micrografía experimental adquirida desde el eje de zona $[\bar{1}2\bar{1}0]$ corrobora el estudio, como se muestra en la Fig. 21F.

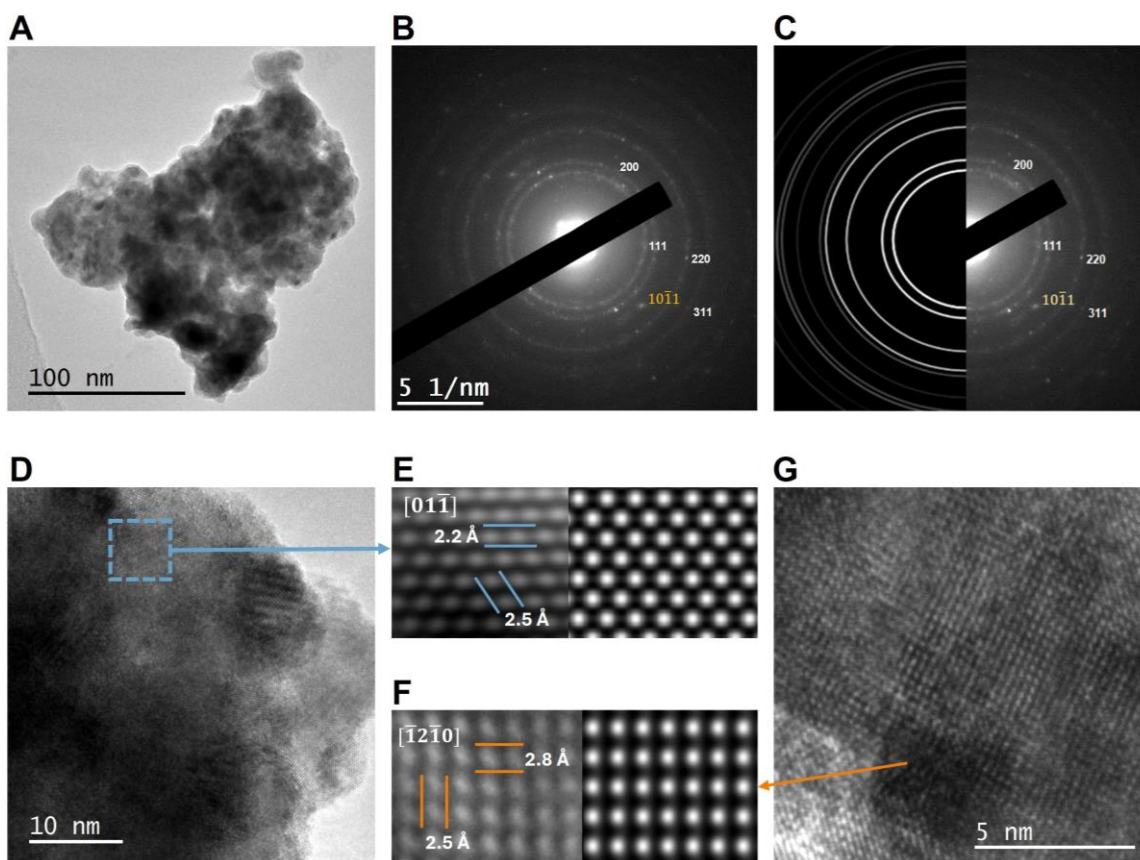


Figura 21. Análisis TEM de TaC-WC-120. A) Micrografía de campo claro, B) patrón de difracción de electrones de área selecta, C) simulación SAED vs experimental, D) micrografía de HR-TEM de TaC, E) simulación de HR-TEM vs experimental del recuadro verde en D, F) simulación de HR-TEM vs experimental de G y G) micrografía de HR-TEM de WC.

I.8.2 Sinterización y caracterización de pastillas de TaC-WC.

En esta sección se presentarán y discutirán los resultados de la consolidación de los materiales mediante SPS, la determinación de su densidad y la caracterización por XRD, XPS, SEM y microindentación.

I.8.2.1 Sinterización por descarga de plasma.

La Fig. 22 presenta el desarrollo de la temperatura y el desplazamiento vertical a lo largo del proceso SPS para la muestra TaC-WC-60. En la etapa inicial del sinterizado, con el aumento de la corriente se observa un ascenso de la temperatura, y el desplazamiento vertical alcanza los 952 °C debido a la expansión térmica de la muestra. Posteriormente, se produjo una contracción al incrementar la temperatura a 1331 °C, indicando la sinterización del material en aproximadamente 2 min.

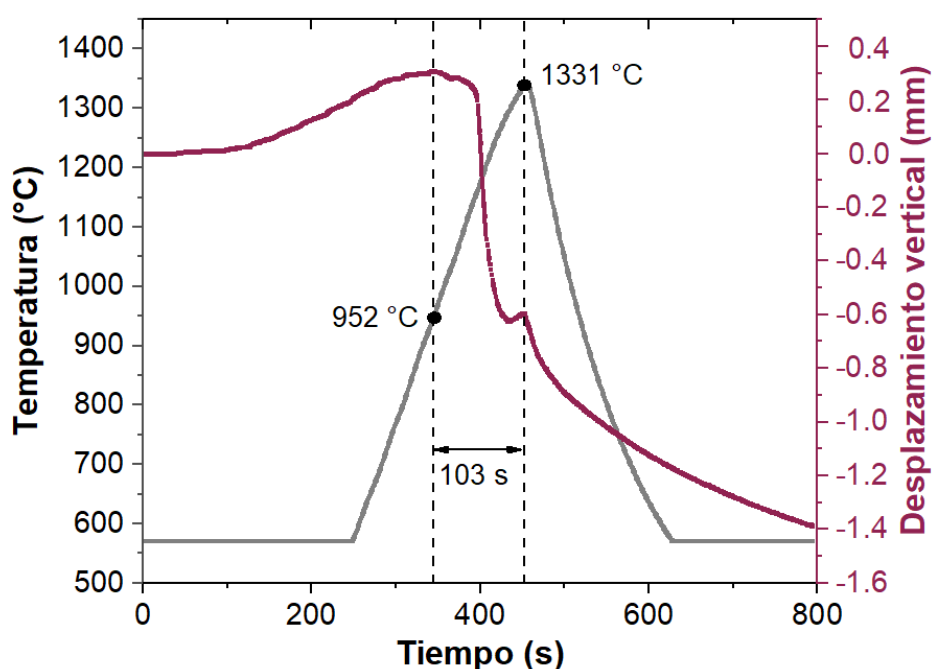


Figura 22. Gráfica del proceso SPS de la muestra TaC-WC-60.

El proceso SPS para la muestra TaC-WC-120 se presenta en la Fig. 23. El desplazamiento vertical aumenta hasta los 947 °C propio de la expansión térmica del material. Desde este punto ocurre una contracción al alcanzar 1329 °C, logrando la consolidación del material en aproximadamente 3 min.

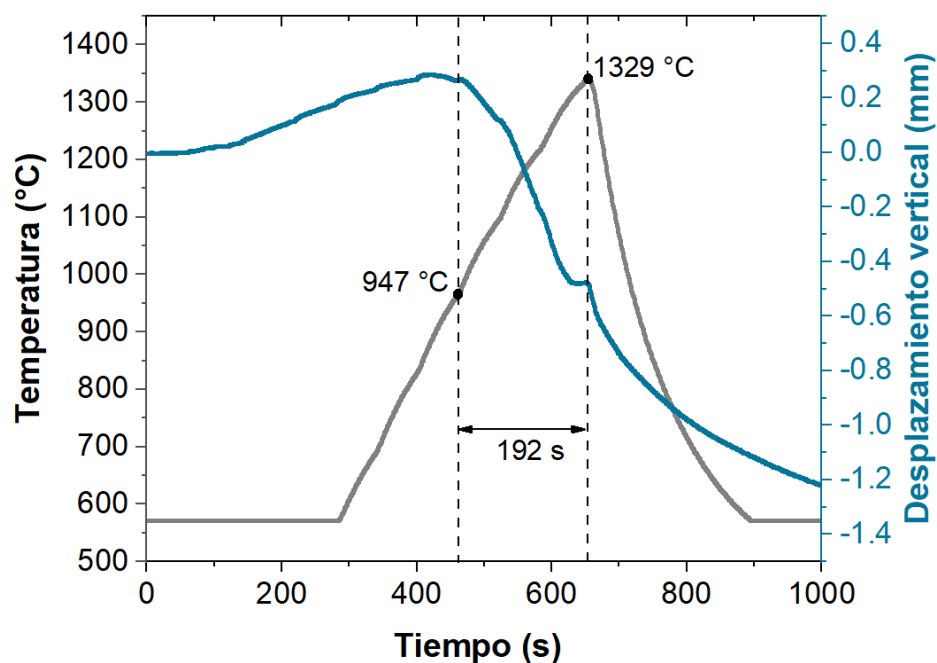


Figura 23. Gráfica del proceso SPS de la muestra TaC-WC-120.

I.8.2.2 Densidad de los consolidados de TaC-WC.

De acuerdo con el método de Arquímedes, la muestra TaC-WC-60, presentó una densidad de 13.9 g/cm^3 con una densidad relativa de aproximadamente 97%. En la Fig. 24A se muestra la pastilla resultante del proceso SPS, mientras que la Fig. 24B presenta la pastilla después de someterla a un pulido.

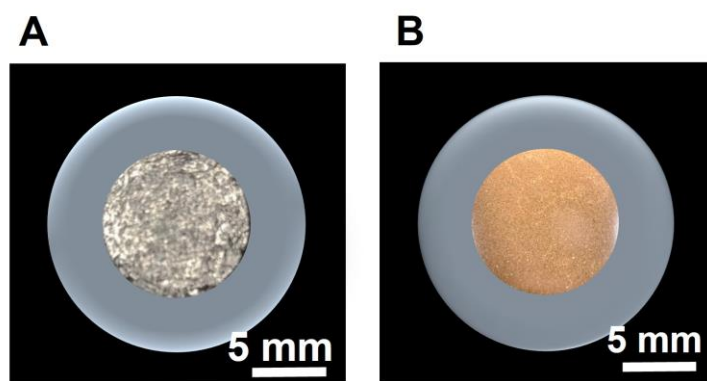


Figura 24. Pastillas TaC-WC-60 obtenidas del proceso SPS. A) Pastilla resultante del proceso SPS y B) pastilla después del pulido.

La pastilla TaC-WC-120 resultante del SPS, exhibió una densidad de 13.7 g/cm^3 , con una densidad relativa de aproximadamente 95%. La Fig. 25A muestra la pastilla obtenida del proceso SPS. Asimismo, la Fig. 25B presenta la pastilla después de haber pulido el material.

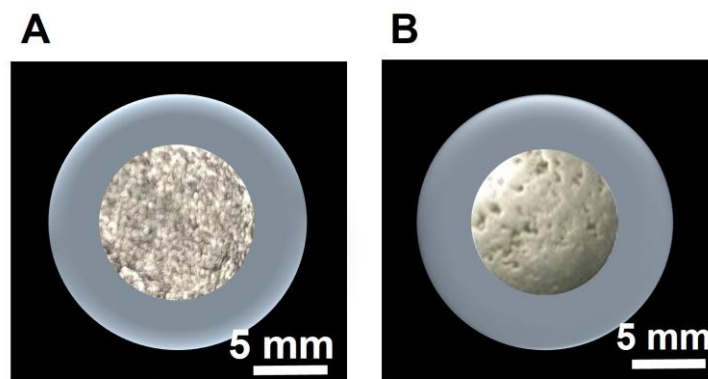


Figura 25. Pastillas TaC-WC-120 obtenidas del proceso SPS. A) Pastilla resultante del proceso SPS y B) pastilla después del pulido.

De acuerdo con Kelly et al., hay tres mecanismos responsables de la formación de poros en el TaC consolidado mediante SPS: impurezas de oxígeno, exceso de carbono y sublimación incongruente de TaC, siendo el primero de estos el mecanismo predominante [76]. Las impurezas de oxígeno, que comúnmente tienen su origen en la materia prima, el método de síntesis o sinterizado, pueden influir de manera significativa en los procesos de difusión atómica durante la sinterización [77]. Esta influencia se manifiesta al incrementar el contenido de oxígeno, lo que conduce a la generación de poros en la microestructura del material [78].

Al prolongar el tiempo de molienda a 120 min, se observa un aumento en el desgaste del material de molienda, el cual puede incidir en la pureza de las muestras, introduciendo oxígeno en el compuesto. Se sugiere que este efecto contribuye a la mejora en la densificación observada en la muestra TaC-WC-60. Sin embargo, a pesar de la formación de poros se obtuvieron materiales altamente densos lo cual es crucial para distintas aplicaciones de UHTCs.

1.8.2.3 Difracción de rayos X de los materiales consolidados.

Para la identificación de las fases presentes en los materiales tras el proceso de consolidación por SPS, se llevó a cabo un análisis por XRD. Los difractogramas obtenidos se presentan en la Fig. 26. Para ambas muestras, se observaron picos característicos de TaC (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) y WC (grupo espacial $P\bar{6}m2$). Se puede apreciar que no hay cambios en estas fases cristalina. Es perceptible que los picos de WC presentan mayor intensidad en la muestra obtenida a 120 min, lo cual se atribuye al desgaste del material de molienda. Además, se identificó la presencia de Ta₂O₅ (grupo espacial $C2mm$), indicando un proceso de oxidación durante sinterizado. Esta fase no estaba presente en el análisis de los polvos de TaC-WC. Asimismo, los picos de Ta₂O₅ en la muestra TaC-WC-120 exhiben una intensidad pronunciada, lo que se correlaciona con una menor densificación del material.

Es importante mencionar que la fase de aluminio presente en el difractograma corresponde al revestimiento que se realizó a la resina durante el análisis, con el objetivo de evitar ruido.

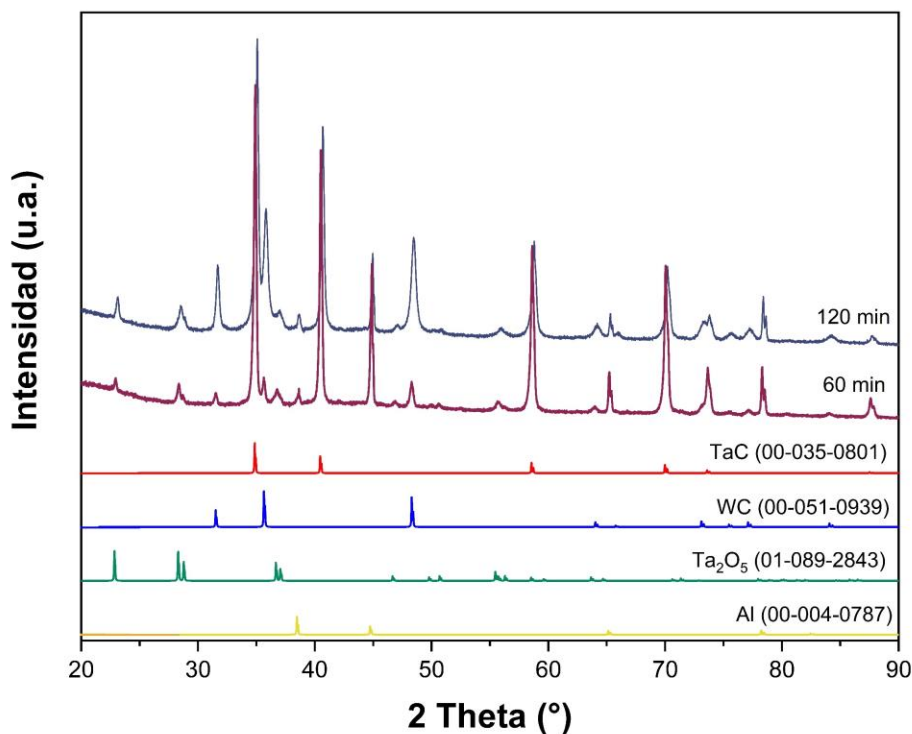


Figura 26. Difractograma de las muestras de TaC-WC después del proceso de SPS.

1.8.2.4 Espectroscopía por fotoelectrones emitidos por rayos X.

La composición química superficial de los compuestos se evaluó por XPS. En la Fig. 27 se presentan los espectros de inspección obtenidos. Para ambos casos, los espectros revelaron la presencia de Ta, W, C, O y Co, siendo el W y Co provenientes del material de molienda. Además, en la muestra TaC-WC-120 se encontró Si, el cual proviene de las lijas utilizadas en el proceso de pulido.

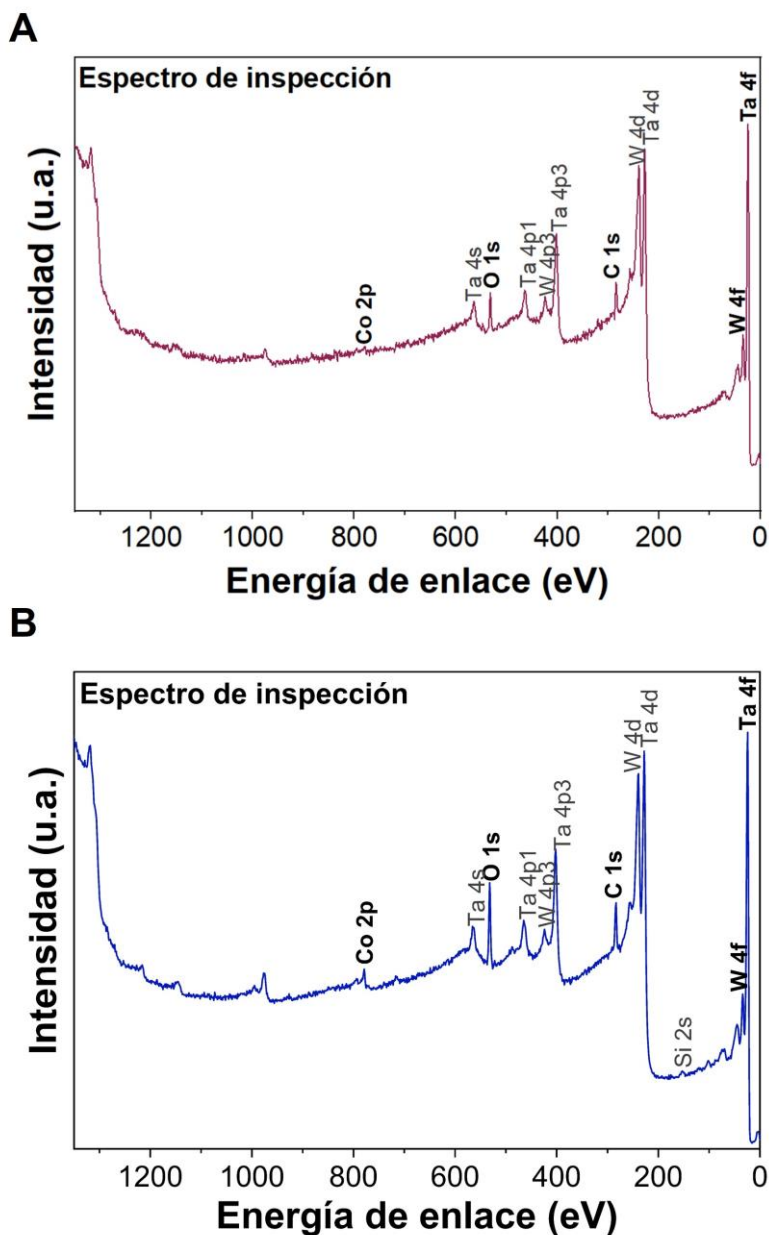


Figura 27. Espectros de inspección de XPS. A) TaC-WC-60 y B) TaC-WC-120.

En la Fig. 28, se observa un gráfico de barras con los porcentajes atómicos de los elementos presentes en las muestras obtenidos mediante el espectro de inspección de XPS. Es notable que el O es prominente en la muestra TaC-WC-120, hallazgo que guarda relación con los resultados obtenidos en XRD y con la densificación del material. Sin embargo, el W se encuentra en un mayor porcentaje en la muestra TaC-WC-60, esto se puede atribuir a la región analizada, ya que en las caracterizaciones previas, debido al desgaste del material de molienda, el W se encuentra en mayor proporción en la muestra TaC-WC-120.

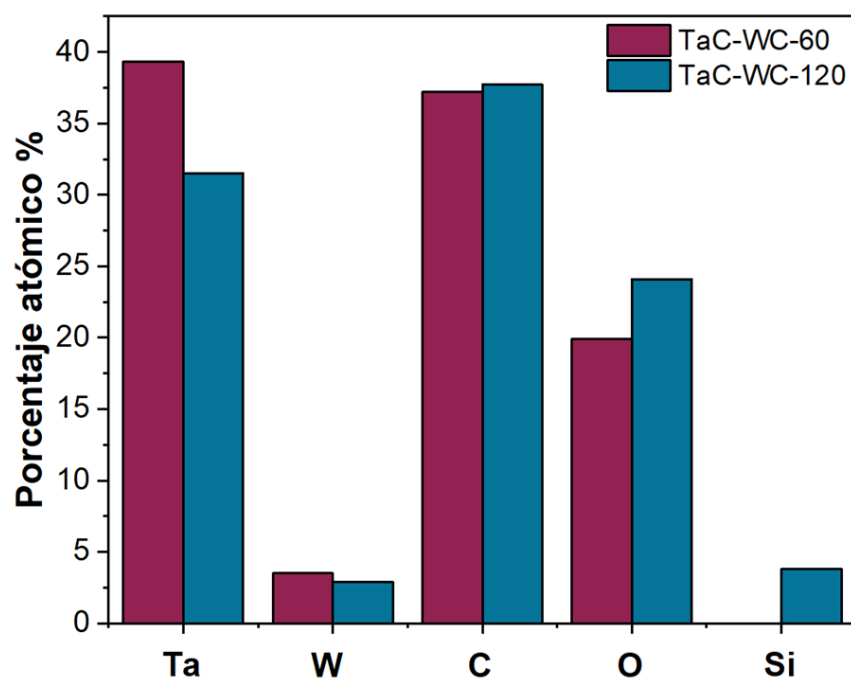


Figura 28. Porcentajes atómicos de los elementos presentes en las muestras.

Las atribuciones sugeridas de los espectros de alta resolución se detallan en la Tabla 5. Los espectros de alta resolución de XPS se presentan en la Fig. 29. El espectro C 1s (Fig. 29 A y B) presenta señales en 283.3 eV, indicativas de la presencia de TaC y WC [79,80], mientras que las energías de enlace en 284.8, 286.0 y 287.7 ± 0.2 eV se asocian con C-C, C-OH y C=O, respectivamente. Se sugiere que el C-C proviene del proceso de sinterización, específicamente del papel grafito utilizado en el SPS. Las señales de C-OH y C=O se atribuyen a contaminantes ambientales. Al llevar a cabo la atribución de energía de los espectros Ta y W 4f (Fig. 29 E y F), se identificaron las energías de enlace de 23.4 ± 0.1 y 25.4 ± 0.1 eV

correspondientes al TaC [81], mientras que los picos de 31.9 ± 0.1 y 33.9 ± 0.1 eV se relacionan al WC [82]. Además, las energías de enlace en 27.1 y 29.2 eV se atribuyen al Ta_2O_5 [83], confirmando la presencia de oxidación en la muestra. Es importante destacar que el óxido de tántalo se reduce mediante un haz de iones de argón para formar estados de oxidación, por lo que las energías en 24.1 ± 0.1 y 26.0 ± 0.1 eV así como en 25.8 y 27.7 eV corresponden a estos sub-óxidos de tántalo (Ta_2O_3 y TaO_2 , respectivamente) generados durante el proceso de desbastado.

Tabla 5. Resumen de deconvolución de XPS.

TaC-WC-60			TaC-WC-120		
Atribución sugerida	Energía de enlace (eV)		Atribución sugerida	Energía de enlace (eV)	
C-carburos (TaC, WC)	283.3		C-carburos (TaC, WC)	283.3	
C-C	284.8		C-C	284.8	
C-OH	286.0		C-O	286.0	
C=O	287.9		C=O	287.5	
O- óxidos metálicos	530.0-531.8		O- óxidos metálicos	530.0-531.5	
O-C	532.8		O-C	532.8	
O=C	533.8		O=C	533.8	
	Ta y W 4f7	Ta y W 4f5		Ta y W 4f7	Ta y W 4f5
Ta-C	23.5	25.3	Ta-C	23.3	25.1
Ta-O (Ta_2O_3)	24.0	25.9	Ta-O (Ta_2O_3)	24.2	26.1
Ta-O (Ta_2O_5)	27.1	29.2	Ta-O (Ta_2O_5)	27.1	29.2
Ta-O (TaO_2)	25.8	27.7	Ta-O (TaO_2)	25.6	27.7
W-C	32.0	34.0	W-C	31.8	33.8

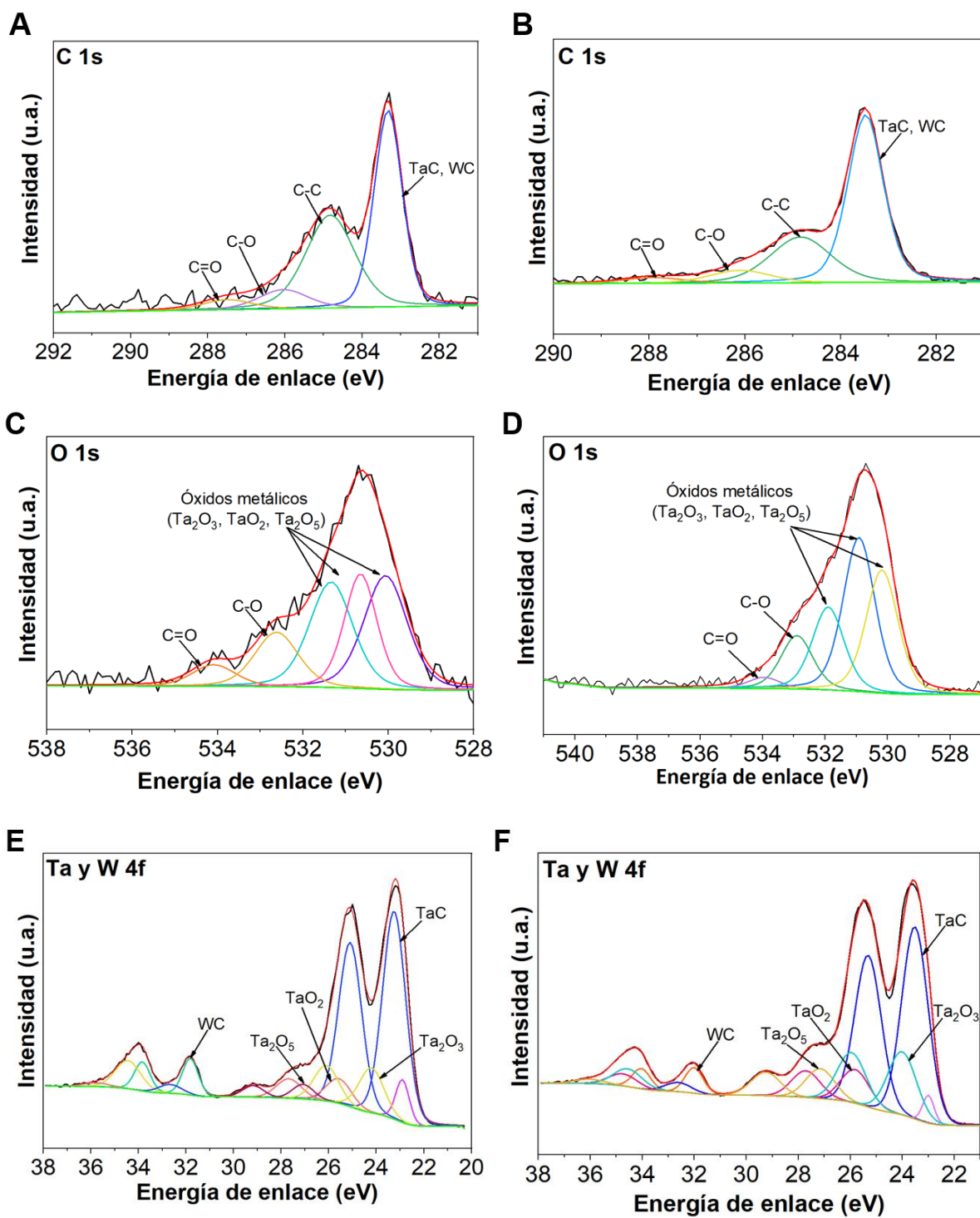


Figura 29. Espectros de alta resolución de XPS. (A, C y E) de TaC-WC-60 y (B, D y F) de TaC-WC-120.

1.8.2.5 Microscopía electrónica de barrido de las muestras consolidadas.

La Fig. 30 presenta los mapas elementales de la muestra TaC-WC-60. En la Fig. 30A, se presenta el área de mapeo obtenida en el modo BSE, en el que se pueden observar distintos contrastes en diferentes regiones, sugiriendo variaciones en la composición atómica del material. Además, la micrografía muestra presencia de porosidad así como de granos con un tamaño promedio de $2.1 \pm 0.6 \mu\text{m}$, que de acuerdo con el mapeo corresponden al W. En la Fig. 30B se observa el mapa con los elementos presentes en la muestra. Se puede apreciar que el C está distribuido uniformemente (Fig. 30C), con notables excepciones en zonas en donde el O es prominente. En la Fig. 30D, se presenta el mapa elemental del Ta, el cual se encuentra distribuido de manera homogénea, exceptuando las regiones correspondientes a granos de WC (Fig. 30E). Esta observación confirma que no se produce ninguna interacción entre el TaC y el WC. Asimismo, se identificó que las áreas oscuras que se observan en la micrografía de la Fig. 30A corresponden al O (Fig. 30F), corroborando la presencia de Ta_2O_5 , formado durante el proceso de sinterizado.

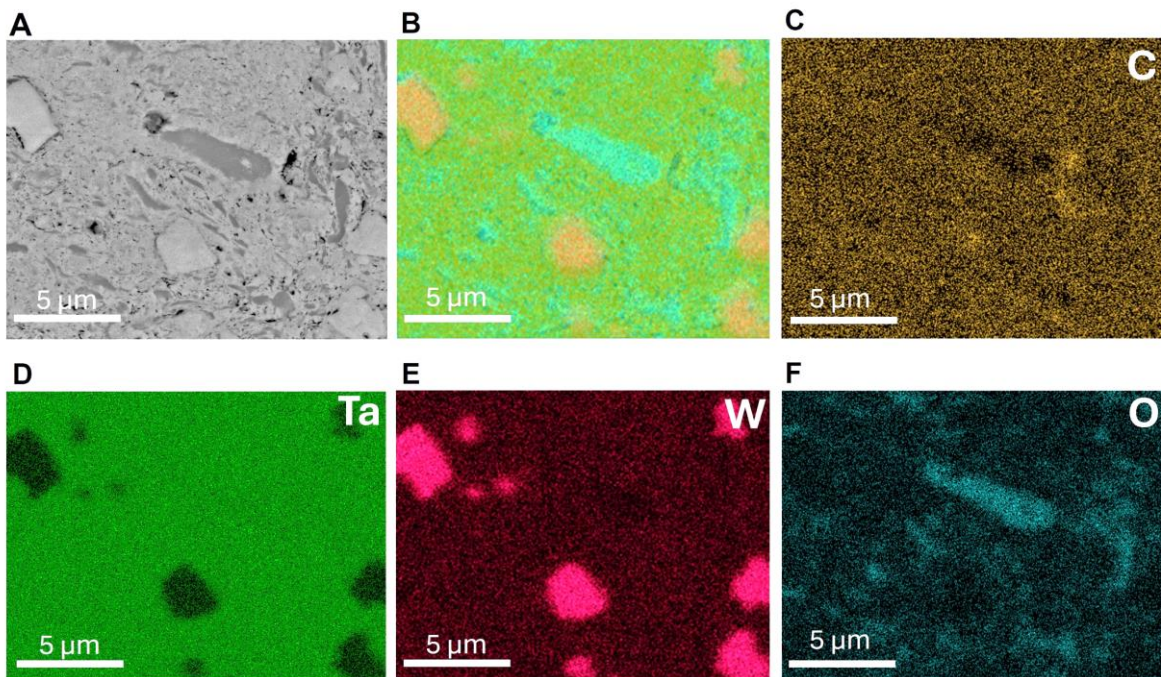


Figura 30. Mapeo de TaC-WC-60. A) Micrografía BSE, B) área de mapeo, C) señal de C, D) señal de Ta, E) señal de W y F) señal de O.

La Fig. 31 presenta los mapeos elementales de la muestra TaC-WC-120, el material presenta porosidad así como granos de un tamaño promedio de $1.5 \pm 0.4 \mu\text{m}$. Se puede apreciar que el tamaño de grano disminuyó, sin embargo, la porosidad aumentó. Además, de acuerdo con la Fig. 31c, el C se encuentra distribuido de manera uniforme en la muestra. Por otro lado, el Ta (Fig. 31D) presenta una distribución homogénea en la muestra, exceptuando las regiones correspondientes a los granos de WC (Fig. 31E). Se observa que hay una mayor concentración de W en comparación con la muestra TaC-WC-60. Este aumento es debido al mayor desgaste de material de molienda con el tiempo, lo cual se correlaciona con los resultados obtenidos mediante el refinamiento Rietveld, donde la cantidad de W aumenta significativamente. Asimismo, las áreas oscuras en la micrografía se identificaron como O, lo que sugiere la presencia de óxidos de Ta_2O_5 formado durante el proceso de sinterización (Fig. 31F). La observación revela que en la muestra TaC-WC-120 hay una mayor concentración de O distribuido en la superficie en contraste con la muestra de 60 min donde se concentra en regiones específicas. Este resultado corrobora el análisis realizado por XRD.

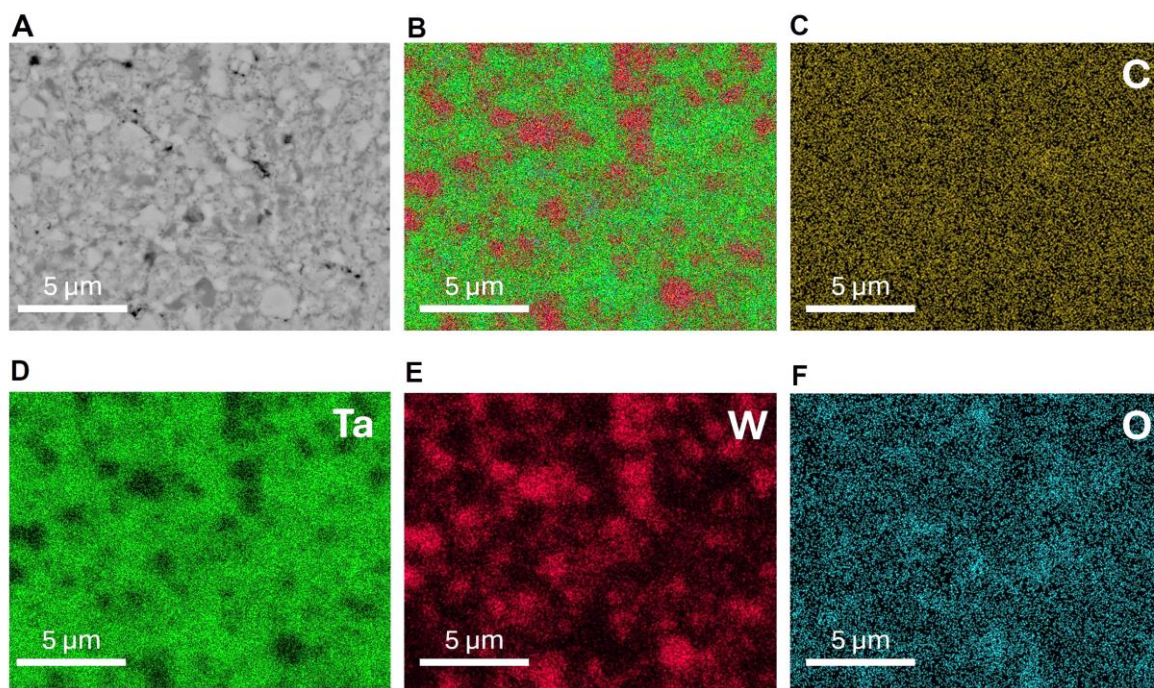


Figura 31. Mapeo TaC-WC-120. A) Micrografía BSE, B) área de mapeo, C) señal de C, D) señal de Ta, E) señal de W y F) señal de O.

1.8.2.6 Ensayo de dureza Vickers.

La dureza Vickers de las muestras obtenida a distintas cargas se presenta en la Fig. 32. De acuerdo con el análisis, los materiales presentan un efecto de indentación normal (ISE normal, por sus siglas en inglés). Además, se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de molienda hay una mayor formación de poros en la muestra (Fig. 32 C y D).

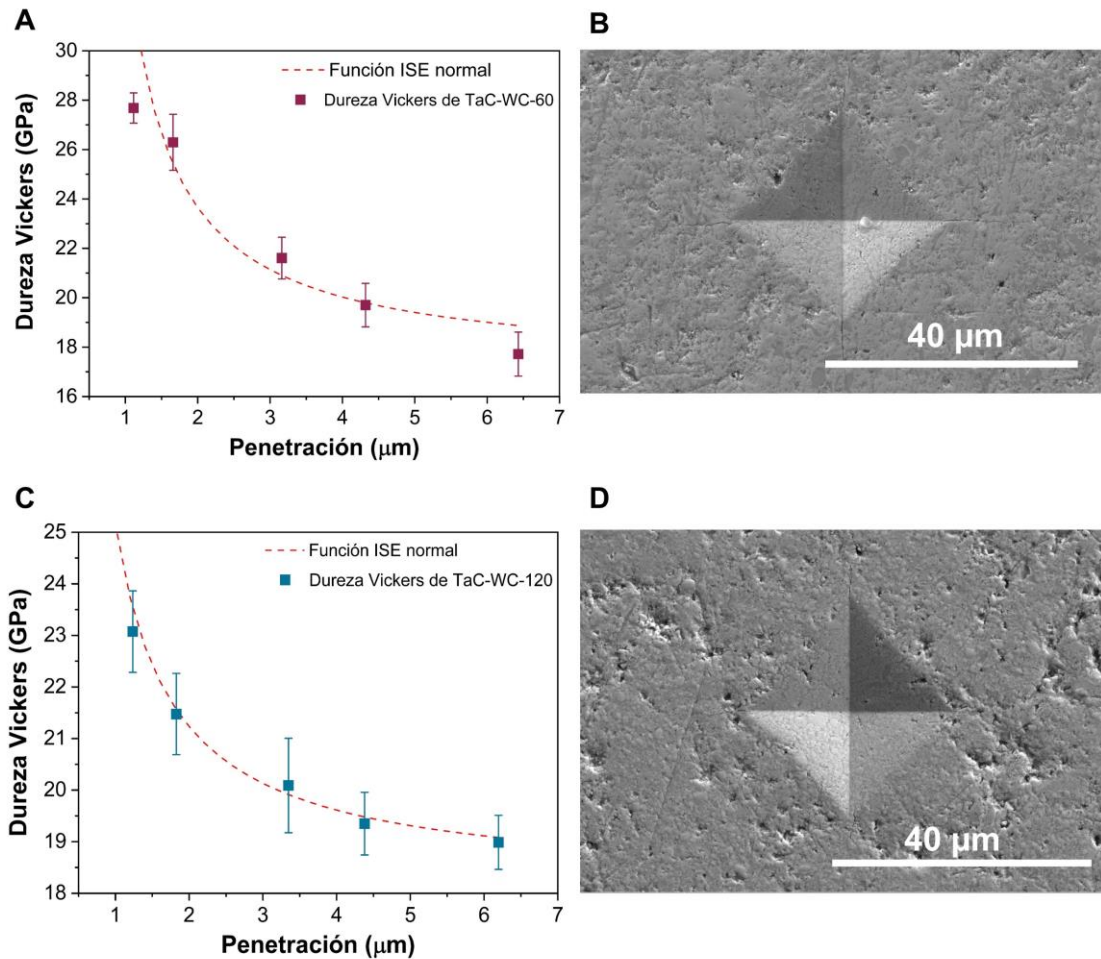


Figura 32. Dureza Vickers de los materiales a distintas cargas de indentación. A) Dureza de TaC-WC-60, B) huella de indentación de TaC-WC-60, C) dureza de TaC-WC-120 y D) huella de indentación de TaC-WC-120.

La Tabla 6 muestra la dureza Vickers a diferentes cargas en comparación con lo reportado en la literatura. Al equiparar los resultados obtenidos en el presente trabajo con distintos estudios en los que se utilizan diferentes métodos de síntesis,

consolidación y materiales, se puede observar que los valores de dureza son competitivos e incluso superiores a los reportados.

Tabla 6. Dureza Vickers de TaC-WC obtenida a distintas cargas vs literatura.

Muestra/Carga	Dureza Vickers (GPa)				Referencia
	0.49 N	0.98 N	4.9 N	9.8 N	
TaC-WC-60	27.9±0.6	26.3±1.1	19.9±0.5	17.7±0.8	*
TaC-WC-120	23.1±0.9	21.5±0.6	19.3±0.6	18.9±0.5	*
TaC	18.6				[38]
TaC		28.2			[39]
TaC- B ₄ C			16.3±0.2		[40]
TaC				13.9±0.7	[41]
TaC-HfC				20.4±2.3	

**Valores de dureza obtenidos en el presente trabajo*

Varios factores influyen en la dureza del material: (1) el tamaño del grano, (2) la estructura cristalina, (3) la porosidad y (4) la densificación [27]. Estas características pueden controlarse según el método de síntesis y/o consolidación. Zhao et al. sinterizaron TaC por HP a 1150 °C bajo 10 MPa, lo que resultó en una dureza Vickers de 18.6 GPa con una carga aplicada de 0.49 N [84]. Weiguo et al. utilizaron un método de sinterización a alta presión y temperatura para consolidar el TaC a 5.5 GPa y 1400 °C, lo que produjo una dureza de Vickers de 28.2 GPa con una carga de 0.98 N [69]. Zhang et al. sinterizaron TaC añadiendo polvos de B₄C a través de HP a 2100 °C, el material mostró una dureza Vickers de 16.3±0.2 GPa bajo una carga aplicada de 4.9 N [19]. Cedillos-Barraza et al. consolidaron TaC utilizando SPS a 2450 °C y 32 MPa, el material presentó una dureza Vickers de 13.9±0.7 GPa y al añadir polvos de HfC la dureza incrementó a 20.4±2.3 GPa bajo una carga de 9.8 N [66].

La Fig. 33 muestra la comparación de la densificación, dureza Vickers (a 9.8 N de carga) y temperatura de sinterización en el presente trabajo con otros reportados en la literatura. Cedillos-Barraza et al. utilizaron polvos de HfC para aumentar la densificación y dureza del TaC. Por medio de SPS consolidaron TaC-HfC utilizando distintas relaciones de TaC y HfC a 2450 °C. Para el TaC obtuvieron una dureza Vickers de 13.9 ± 0.7 GPa con una densidad relativa del 98.3%. Al añadir HfC (4TaC-1HfC) la dureza incrementó a 17.1 ± 1.2 GPa mientras que la densificación del material disminuyó a un 97.7%, a una relación 1TaC-1HfC obtuvieron la dureza más elevada de 20.4 ± 2.3 GPa y una densidad relativa del 95.7% [66]. La disminución observada de la densidad en paralelo a un aumento de la dureza se puede atribuir al tamaño del grano del material, que influye significativamente en la dureza. Por lo tanto, una de las perspectivas del trabajo es estudiar la microestructura de los materiales. Sin embargo, de acuerdo con el análisis SEM, el tamaño promedio de los granos de WC es de 2.1 ± 0.6 μm para la muestra de 60 min y 1.5 ± 0.4 μm para la muestra de 120 min, ambos más pequeños que los reportados por Cedillos-Barraza et al., cuyos tamaños de grano oscilaron entre 4.2-5.8 μm . Silvestroni et al. sinterizaron por HP a 1900 °C TaC obteniendo una dureza Vickers de 11.1 ± 0.7 GPa con una densidad relativa del 85%. Al añadir 5MoSi₂ la dureza y densificación del material incrementaron a 13.6 ± 0.3 GPa y 94%, respectivamente [85]. Podemos observar que las muestras obtenidas en el presente trabajo demuestran una dureza y densidad elevadas.

En los últimos años, se ha adoptado el uso de materiales como SiC, HfC, B₄C y MoSi₂ para facilitar la sinterización, aumentar la densificación y mejorar las propiedades mecánicas del TaC [70,86]. La adición de WC mediante HEBM resulta beneficiosa en diversos campos gracias a sus propiedades que incluyen alta dureza (18-22 GPa), excelentes propiedades de catálisis, alta resistencia a la corrosión y estabilidad química [27,84,87].

Los resultados obtenidos son prometedores, no solo por las propiedades obtenidas sino también por la disminución tanto del tiempo de síntesis como de la temperatura

de sinterización del material, lo que conlleva una disminución en los costos de fabricación.

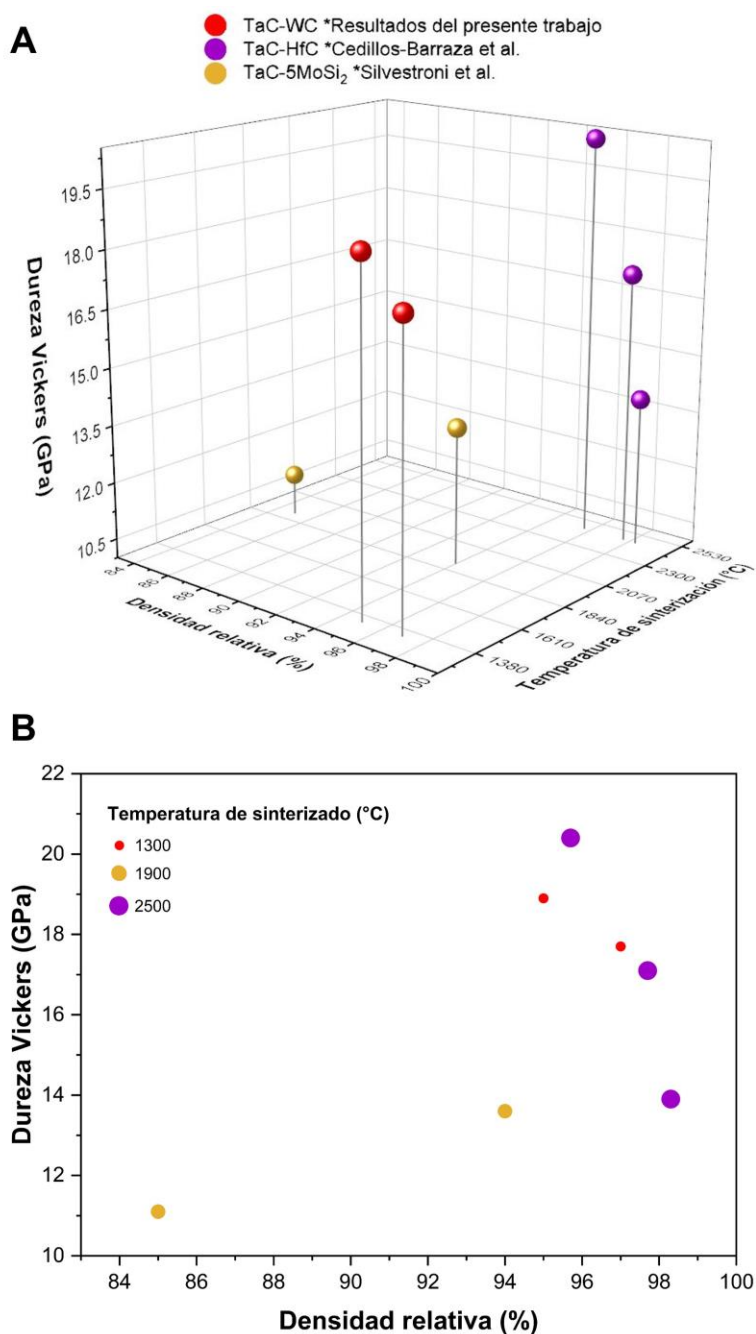


Figura 33. Comparación de dureza Vickers a 9.8 N de carga, densificación y temperatura de consolidado de TaC-WC vs literatura. A) Diagrama 3D y B) gráfico de burbujas.

Sección II: Muestra TaC-Re-B-WC

II.8.1 Síntesis y caracterización de polvos de TaC-Re-B-WC.

En esta sección se presentarán y discutirán los resultados de la síntesis por HEBM y caracterización mediante XRD, SEM y TEM de polvos de TaC-Re-B-WC a 240 min de HEBM.

II.8.1.1 Difracción de rayos X.

Para monitorear y verificar el proceso de síntesis del material mediante HEBM, se llevó a cabo un análisis de XRD. Los difractogramas obtenidos se presentan en la Fig. 34. En el difractograma correspondiente a la materia prima, se identificaron las fases de Ta (grupo espacial $Im\bar{3}m$), grafito (grupo espacial $P6_3/mmc$), Re (grupo espacial $P6_3/mmc$) y B (grupo espacial $P4_2/nm$). A los 60 min de HEBM, se puede observar la presencia de TaC (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) y WC (grupo espacial $P\bar{6}m2$), siendo el WC atribuido al material de molienda. Además, se aprecia que los picos característicos del Re comienzan a perder intensidad, lo que sugiere que ocurre una amorfización del material. La síntesis se prolongó hasta los 120 min, momento en el cual se aprecia un aumento en la intensidad de los picos de WC, sin que se evidencie alguna interacción entre el TaC, WC y Re. De acuerdo con Granados-Fitch et al., el Re requiere mayor energía mecánica para formar alguna fase [33], por lo cual la síntesis se extendió hasta los 240 min. A este tiempo se detectó la formación de la fase TaB₂ (grupo espacial $P6/mmm$). Sin embargo, no se encontró evidencia de que el Re reaccionara con algún otro elemento o compuesto. Por lo tanto, se detuvo el proceso de síntesis para evitar un mayor desgaste del material de molienda.

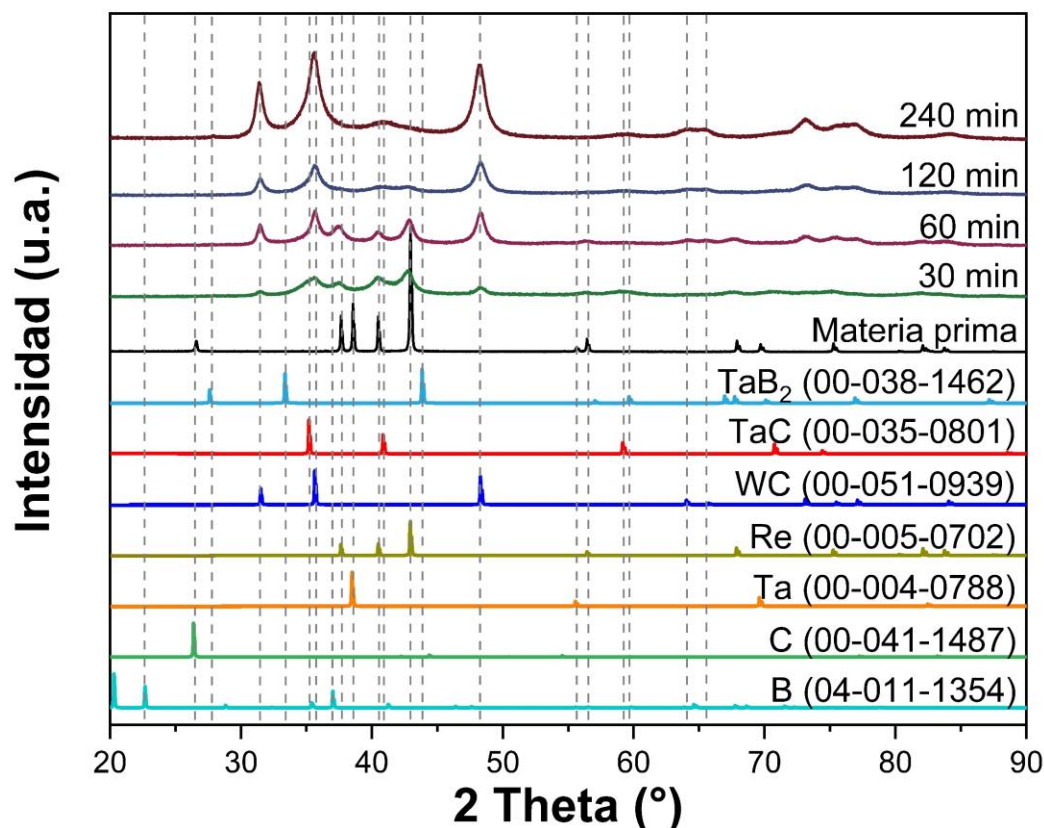


Figura 34. Difractogramas de polvos de TaC-Re-B-WC.

II.8.1.2 Refinamiento Rietveld.

Se llevó a cabo un refinamiento Rietveld para determinar el porcentaje de fase presente en la muestra, cuyos resultados se presentan en la Fig. 35. De acuerdo con el análisis realizado, la muestra TaC-Re-B-WC exhibió un porcentaje de fase en peso de 26.0 wt.% para el TaC, 64.1 wt.% para el WC, 6.8 wt.% para el TaB₂ y 3.1 wt.% para el Re, con valores de $R_{exp}=3.35$, $R_p=4.58$ y $R_{wp}=5.93$.

Es evidente que a medida que aumenta el tiempo de síntesis, se incrementa el desgaste de material de molienda, lo que resulta en un mayor contenido de WC en la muestra. No obstante, se puede apreciar que no hay alguna reacción entre el WC y los demás compuestos.

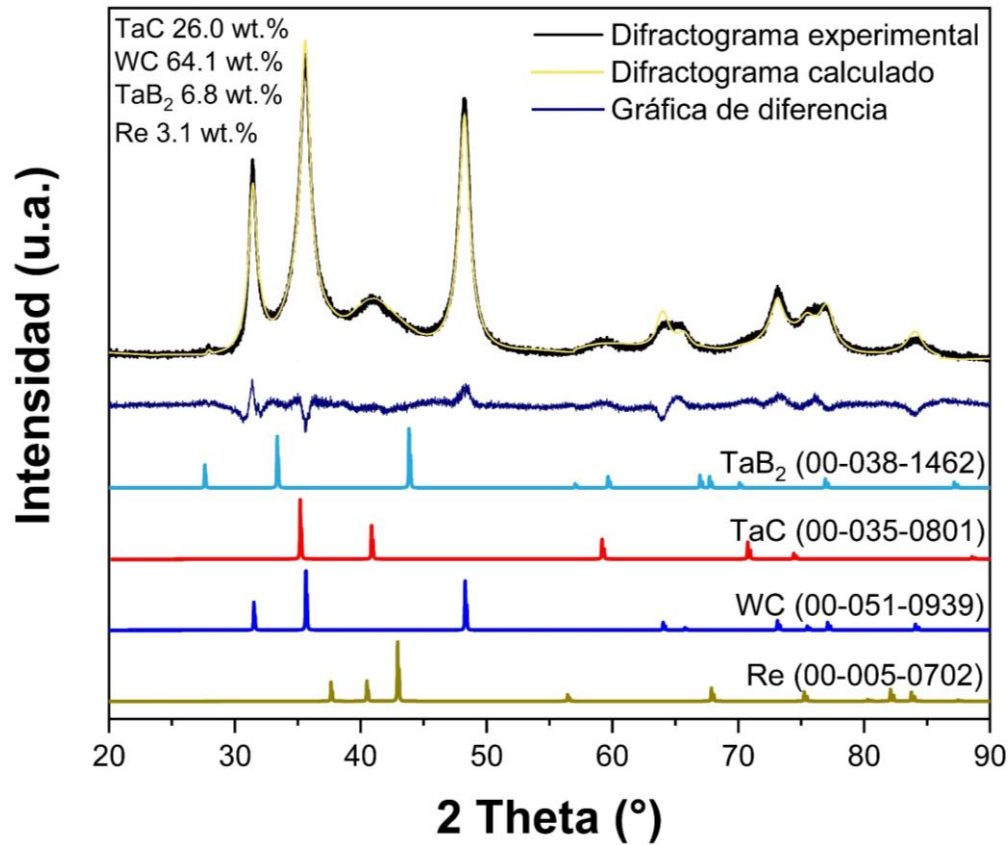


Figura 35. Refinamiento Rietveld de TaC-Re-B-WC.

Los parámetros de red, la estructura cristalina, el tamaño de cristalito, junto con los resultados derivados del refinamiento Rietveld se muestran en la Tabla 7. Los parámetros de red obtenidos mediante el refinamiento Rietveld para los compuestos de TaC, TaB₂ y WC concuerdan de manera consistente con los valores registrados en la base de datos PDF4+ 2022, lo cual indica que no hay una deformación de la red cristalina. No obstante, se observa un cambio significativo en los parámetros de red del Re comparado con los valores de referencia en la base de datos, pasando de $a=2.76$ a $a=2.96$ Å y de $c=4.45$ a $c=4.32$ Å. Este hallazgo sugiere que la red cristalina experimenta deformación como resultado de la energía mecánica involucrada durante el método de síntesis.

Tabla 7. Estructura, parámetros de red, tamaño de cristalito y valores de Rietveld del TaC-Re-B-WC.

	TaC	WC	TaB ₂	Re
Estructura				
Grupo espacial	$Fm\bar{3}m$	$P\bar{6}m2$	$P6/mmm$	$P6_3/mmc$
Átomos	Ta ; C	W ; C	Ta ; B	Re
Posiciones de Wyckoff	4b ; 4a	1a ; 1d (z=0.5)	1a ; 2d	2c
Ocupación	1 : 1	1 : 1	1 : 1	-
wt. %	26.0	64.1	6.8	3.1
Parámetros de red				
a/Å	4.41	2.90	3.12	2.96
b/Å	-	-	-	-
c/Å	-	2.84	3.24	4.32
V/Å ³	85.74	20.79	27.31	32.77
Tamaño de cristalito (Å)				
	63.6	56.8	334.3	56.2
Valores de Rietveld				
R _{exp}		3.35		
R _p		4.58		
R _{wp}		5.93		

II.8.1.3 Microscopía electrónica de barrido.

La morfología, distribución del tamaño de partícula y el análisis químico-elemental de las partículas de TaC-Re-B-WC se presentan en la Fig. 36. Se aprecia que la muestra consiste en partículas caracterizadas por una morfología irregular, con un tamaño promedio de $1.2 \pm 1.3 \mu\text{m}$ (Fig. 36 A y C). En comparación con las muestras de TaC-WC, existe una mayor distribución de tamaño, esto se atribuye a que al incrementar el tiempo de síntesis hay un mayor desgaste del material de molienda que resulta en partículas de diversos tamaños. El espectro EDS obtenido del área señalada en la Fig. 36B, revela que las partículas están constituidas principalmente de Ta, C, Re, B y W (Fig. 36D). La presencia de O podría sugerir una oxidación en la superficie de la muestra, mientras que el Si corresponde al sustrato utilizado para el análisis de la muestra.

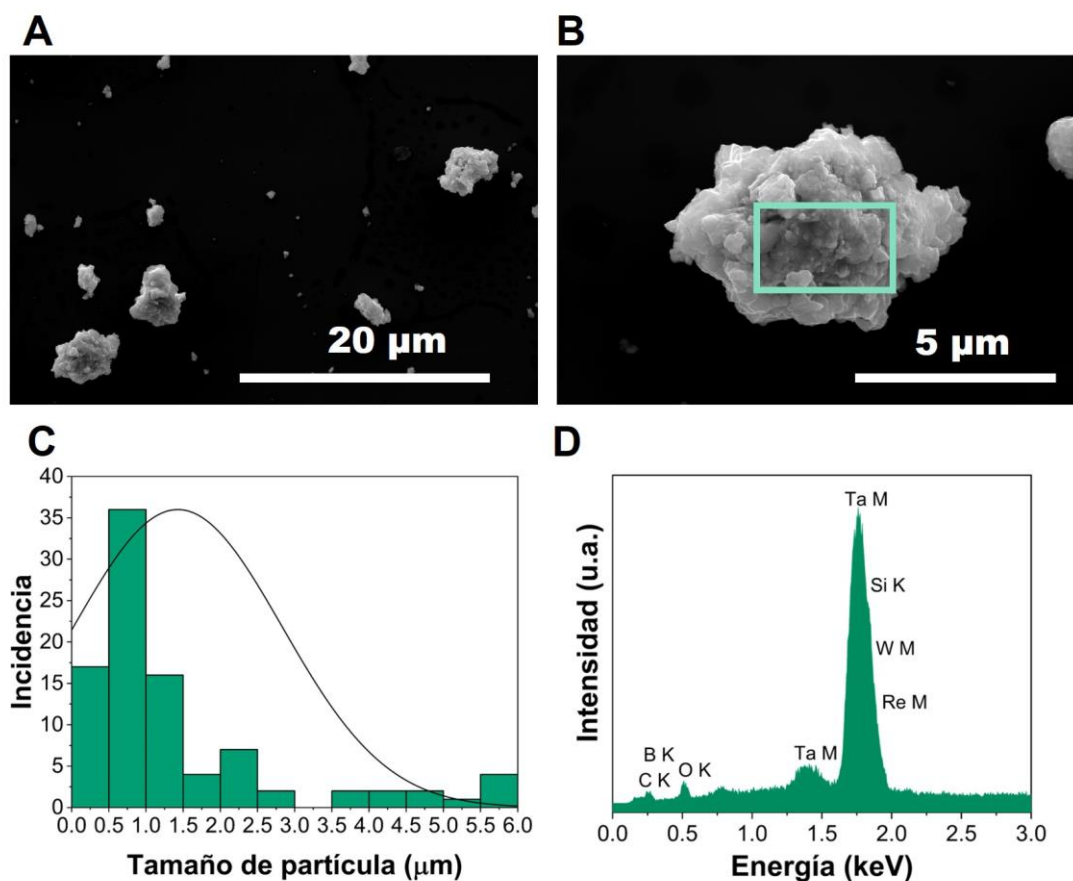


Figura 36. Análisis SEM. A) Partículas de TaC-Re-B-WC, B) magnificación de A, C) gráfica de distribución de tamaño de partícula y D) espectro EDS.

II.8.1.4 Microscopía electrónica de transmisión.

Las imágenes adquiridas por TEM de los polvos de TaC-Re-B-WC se presentan en la Fig. 37. En la imagen obtenida en modo BF, se observan partículas con una morfología irregular (Fig. 37A), lo que concuerda con los hallazgos del análisis realizado mediante la técnica SEM.

Se obtuvo el patrón SAED (Fig. 37B), y al indexar el patrón se determinaron las distancias interplanares del WC de 2.51, 1.88, 1.45, 1.29 y 1.23 Å, correspondientes a los planos $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(11\bar{2}0)$, $(11\bar{2}1)$ y $(10\bar{1}2)$, respectivamente. Para ratificar el análisis, se llevó a cabo una simulación del SAED. En la Fig. 37C se presenta el SAED simulado en comparación con el experimental, evidenciando un buen ajuste y confirmando la presencia de WC.

La micrografía obtenida mediante HR-TEM se muestra en la Fig. 37D. En el análisis realizado en el área marcada en naranja, se identificaron las distancias interplanares de 2.8 y 2.5 Å, correspondientes a los planos (0001) y $(10\bar{1}0)$ del WC, respectivamente. La Fig. 37E exhibe la simulación de HR-TEM en comparación a la micrografía experimental, adquirida desde un eje de zona $[\bar{1}2\bar{1}0]$.

Asimismo, se realizó el análisis en distintas zonas, como se muestra en la Fig. 37H y se detectó presencia de Re (grupo espacial $P6_3/mmc$), al encontrar la distancia interplanar de 2.1 Å, correspondiente al plano $(10\bar{1}1)$ (Fig. 37F). Es importante mencionar que dicha distancia interplanar no está presente en el WC o TaC. Además, se indexaron las distancias interplanares de 2.5 y 2.2 Å, correspondientes a los planos (111) y (200) del TaC, respectivamente (Fig. 37G).

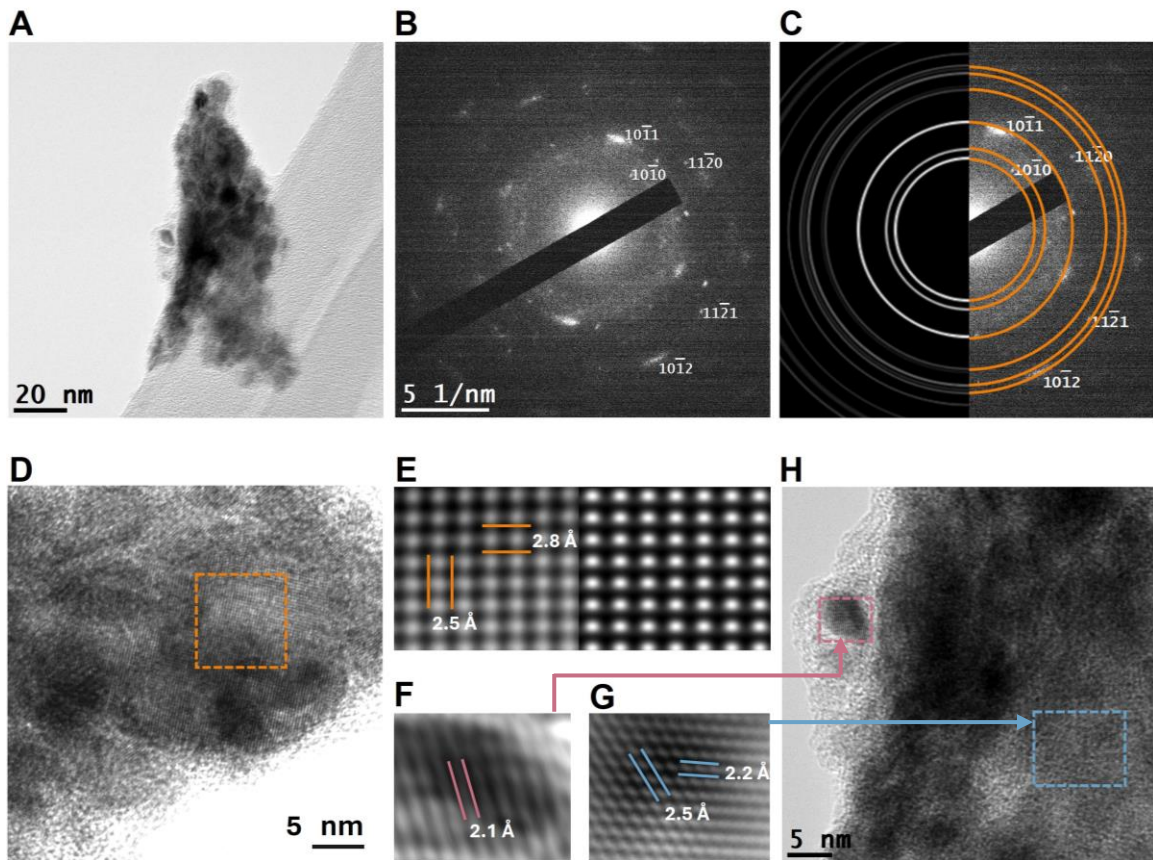


Figura 37. Análisis TEM de TaC-Re-B-WC. A) Micrografía de campo claro, B) patrón de difracción de electrones de área selecta, C) simulación SAED vs experimental, D) micrografía de HR-TEM de WC, E) simulación de HR-TEM vs experimental del recuadro naranja en D, F) HR-TEM de Re, G) HR-TEM de TaC y H) micrografía de HR-TEM de TaC y Re.

II.8.2 Sinterización y caracterización de pastillas de TaC-Re-B-WC.

En esta sección se presentarán y discutirán los resultados de la consolidación de los materiales mediante SPS, la determinación de su densidad y la caracterización por XRD, XPS, SEM y microindentación.

II.8.2.1 Sinterización por descarga de plasma.

La Fig. 38 presenta la evolución de la temperatura y el desplazamiento vertical a lo largo del SPS. Al minuto de haber comenzado el proceso de sinterización, se observa una ligera contracción en el desplazamiento vertical, la cual puede atribuirse a un acomodo de los polvos. Durante la fase inicial del sinterizado, se aprecia un aumento de la temperatura, alcanzando los 580 °C con el incremento de la corriente. Simultáneamente, el desplazamiento vertical experimenta un crecimiento debido a la expansión térmica de la muestra.

Posteriormente, se registra una contracción en el material que perdura aproximadamente 5 min. Al alcanzar una temperatura de 1213 °C, se produce nuevamente una dilación en la muestra, lo que señala la consolidación del material.

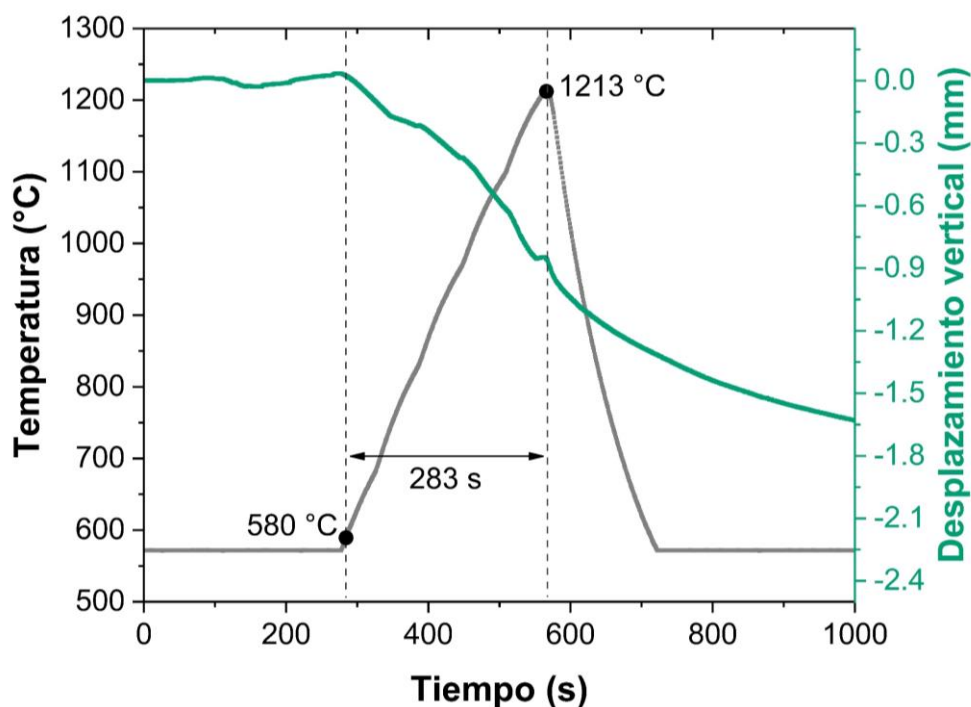


Figura 38. Gráfica del proceso SPS de la muestra TaC-Re-B-WC.

II.8.2.2 Densidad del material consolidado.

De acuerdo con el método de Arquímedes, la muestra presentó una densidad de 14.3 g/cm^3 con una densidad relativa de aproximadamente 94%. En la Fig. 39A se muestra la pastilla resultante del proceso SPS, mientras que la Fig. 39B presenta la pastilla después de someterla a un pulido.

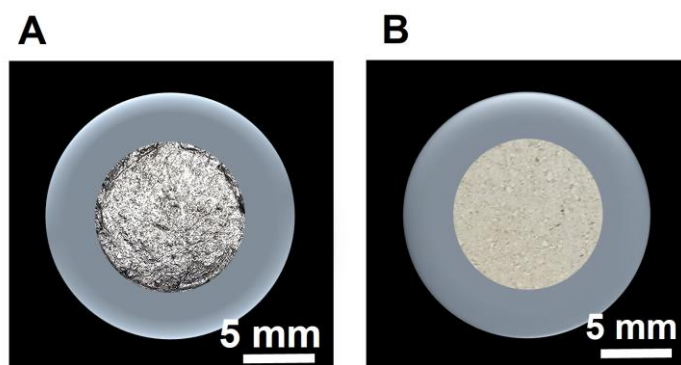


Figura 39. Pastillas de TaC-Re-B-WC obtenidas del proceso SPS. A) Pastilla resultante del proceso SPS y B) pastilla después del pulido.

II.8.2.3 Difracción de rayos X del material consolidado.

Para la caracterización de las fases presentes en el material tras el proceso de consolidación por SPS, se llevó a cabo un análisis mediante XRDB. Los difractogramas resultantes se presentan en la Fig. 40. Se identificaron las fases de TaC (grupo espacial $Fm\bar{3}m$), WC (grupo espacial $P\bar{6}m2$), Re (grupo espacial $P6_3/mmc$) y TaB₂ (grupo espacial $P6/mmm$). Es evidente que no hay cambios en estas fases cristalinas. Además, al igual que en las muestras de TaC-WC, se detectó la presencia de Ta₂O₅ (grupo espacial $C2mm$), lo que indica un proceso de oxidación durante sinterizado. Asimismo, se encontró presencia de C (grupo espacial $P6_3/mmc$) procedente del papel grafito utilizado durante el proceso de SPS, así como de la fase ReB₂ (grupo espacial $P6_3/mmc$). Esta última fase no estaba presente antes del tratamiento por SPS, por lo que su formación se atribuye al proceso de sinterizado. Es importante mencionar que la fase de aluminio presente en el difractograma corresponde al revestimiento que se realizó a la resina durante el análisis, con el objetivo de evitar ruido.

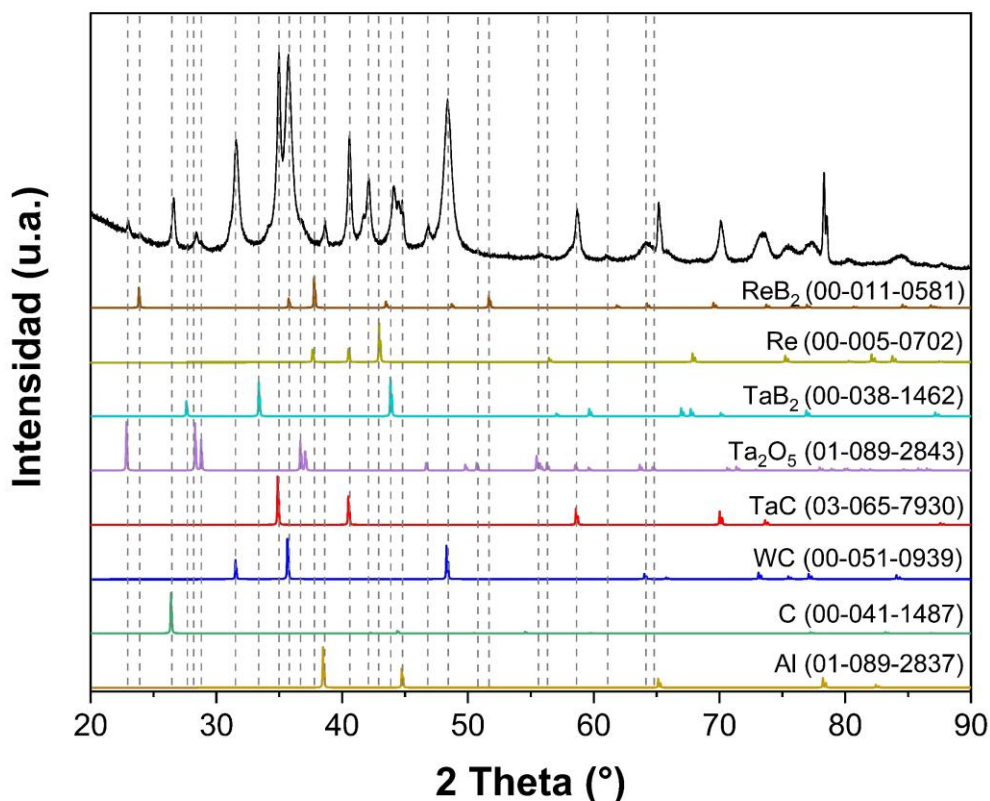


Figura 40. XRD después del proceso de sinterización.

II.8.2.4 Espectroscopía por fotoelectrones emitidos por rayos X.

La composición química superficial del material se evaluó por XPS. En la Fig. 41 se presenta el espectro de inspección obtenido, donde se identificó la presencia de Ta, W, Re, B, C, O, Si y Co, siendo el W y Co componentes del material de molienda, mientras que el Si proviene de las lijas empleadas durante el proceso de pulido.

En la Fig. 42, se observa un gráfico de barras que exhibe los porcentajes atómicos de los elementos presentes en la muestra, obtenidos mediante el espectro de inspección de XPS. Se puede apreciar que el W se encuentra en mayor concentración en el área analizada en comparación con las muestras de TaC-WC, esto se atribuye al mayor tiempo de molienda. La detección de O confirma una oxidación durante el proceso de sinterización. Además, a pesar de desbastado al que fue sometida la muestra, se detectó Si en un porcentaje considerable.

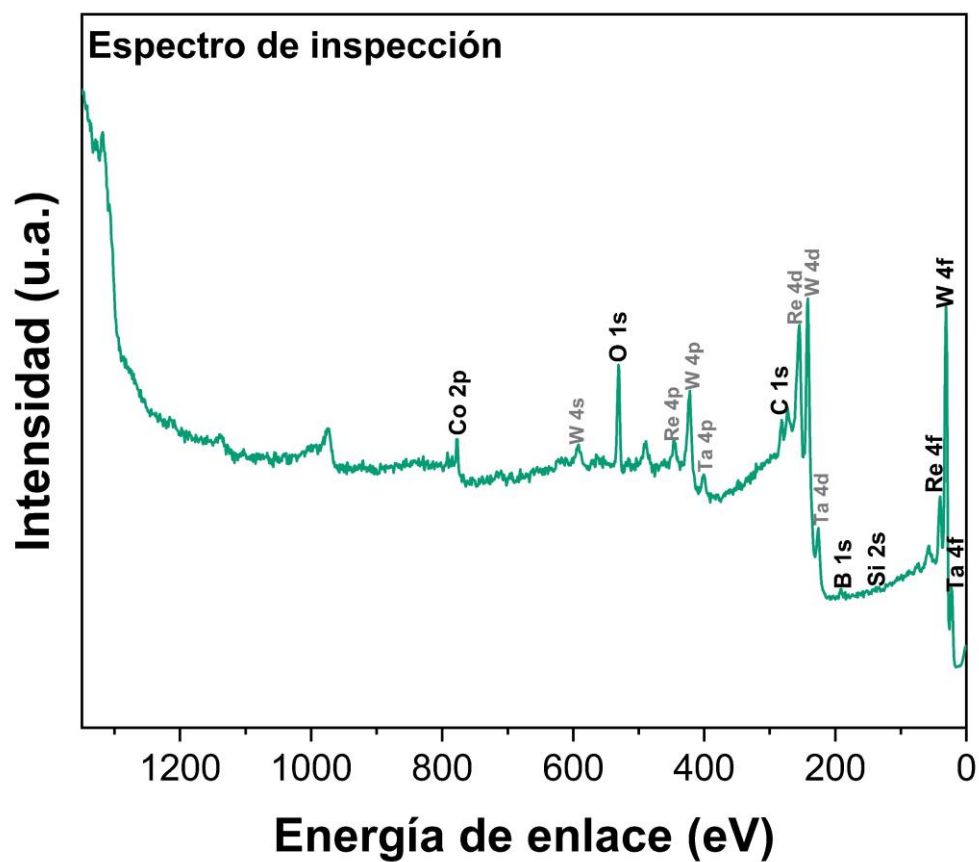


Figura 41. Espectro de inspección de TaC-Re-B-WC.

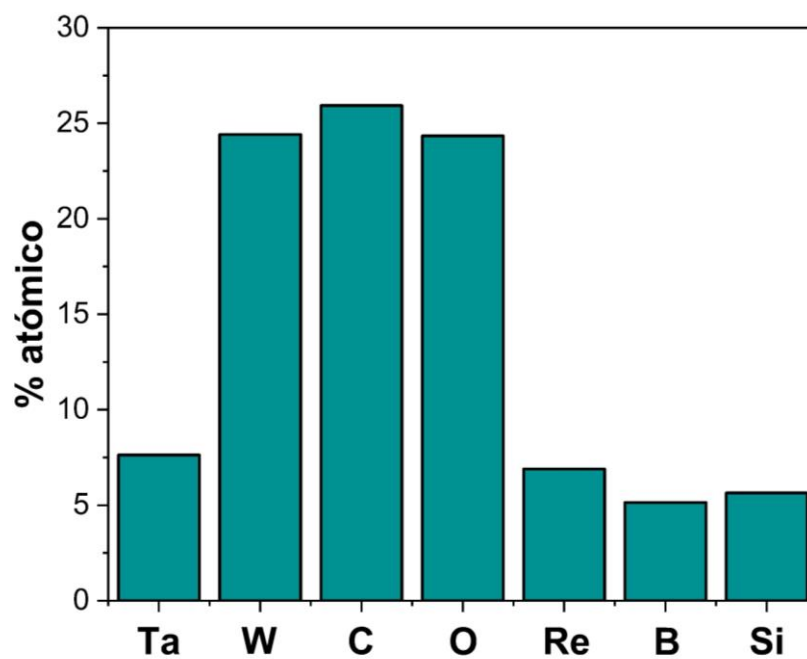


Figura 42. Porcentajes atómicos de los elementos presentes en la muestra.

Las atribuciones sugeridas de los espectros de alta resolución se detallan en la Tabla 8. Los espectros de alta resolución de XPS se presentan en la Fig. 43. El espectro C 1s (Fig. 43A) muestra señales a 283.3 eV, indicativas de la presencia de TaC y WC [79,80], mientras que las energías de enlace a 284.8 y 286.8 eV se asocian con C-C y C-OH, respectivamente. Se sugiere que el C-C proviene del proceso de sinterización, específicamente del papel grafito utilizado en el SPS. En el espectro de alta resolución del O 1s (Fig. 43B), se revela la presencia de óxidos metálicos (a 531.6 eV), así como de C-OH y B-O (533.0 y 534.0 eV, respectivamente), lo que indica que hay un proceso de oxidación en el B. Por otro lado, al realizar la deconvolución del espectro B 1s, se encontraron las energías de enlace 188.5 y 193.3 eV correspondientes a boruros y a B₂O₃, respectivamente (Fig. 43C).

Al realizar la atribución de energía de los espectros Ta, W y Re 4f (Fig. 43D), se identificaron las energías de enlace de 23.5 y 25.3 eV correspondientes al TaC [81]. Los picos de 32.0 y 34.0 eV se relacionan al WC [82], mientras que los de 24.9 y 27.0 eV se asocian al TaB₂ [88]. Además, las energías de enlace en 27.1 y 29.1 eV se atribuyen al Ta₂O₅ [83], confirmando la presencia de oxidación en la muestra. Como se mencionó en el apartado de resultados correspondientes a la muestra de TaC-WC, el óxido de tántalo se reduce mediante un haz de iones de argón para formar estados de oxidación. Por lo tanto, las energías en 24.0 y 25.9 eV así como en 25.9 y 28.0 eV, corresponden a estos sub-óxidos de tántalo (Ta₂O₃ y TaO₂, respectivamente) generados durante el proceso de desbastado.

Asimismo, se identificaron las energías de enlace de 40.9 y 43.4 eV correspondientes al Re. Es importante mencionar que estos picos presentan un ligero desplazamiento lo que podría sugerir que corresponden al ReB₂, sin embargo no existe alguna referencia que respalde esta información.

Tabla 8. Resumen de deconvolución de XPS de la muestra TaC-Re-B-WC.

TaC-Re-B-WC		
Atribución sugerida	Energía de enlace (eV)	
C-carburos (TaC, WC)	283.4	
C-C	284.8	
C-OH	286.8	
O- óxidos metálicos	531.6	
OH-C	533.0	
O-B (B_2O_3)	534.0	
B-boruros (TaB_2 , ReB_2)	188.5	
B-O (B_2O_3)	193.3	
	Ta, W y Re 4f7	Ta, W y Re 4f5
Ta-C	23.5	25.3
Ta-O (Ta_2O_3)	24.0	25.9
Ta-O (Ta_2O_5)	27.1	29.1
Ta-O (TaO_2)	25.9	28.0
Ta-B (TaB_2)	24.9	27.0
W-C	32.0	34.0
W-O (WO_3)	35.7	38.0
Re-Re	40.9	43.4

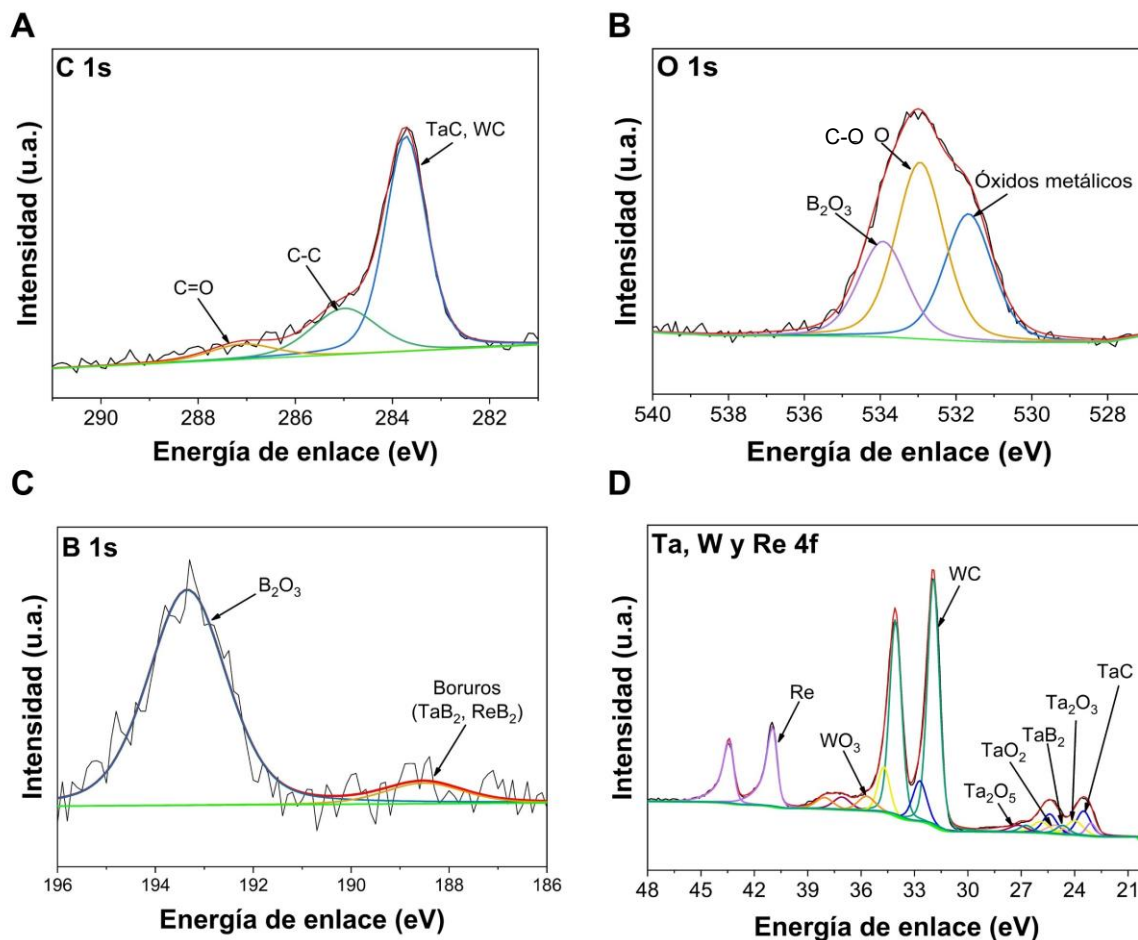


Figura 43. Espectros de alta resolución de XPS. A) C 1s, B) O 1s, C) B 1s y D) Ta, W y Re 4f.

II.8.2.5 Microscopía electrónica de barrido para la muestra consolidada.

La Fig. 44 presenta el mapeo de la distribución elemental de la muestra TaC-Re-B-WC. En la Fig. 44A, se presenta el área de mapeo obtenida en el modo BSE, donde se pueden distinguir porosidades y granos con un tamaño promedio de $2.1 \pm 0.6 \mu\text{m}$, identificados como W de acuerdo con el mapeo. En comparación con las muestras de TaC-WC estos granos presentan un menor tamaño y se encuentran en mayor proporción, lo que se atribuye al tiempo de molienda mecánica de 240 min.

En la Fig. 44B se observa el mapa con los elementos presentes en la muestra. Se puede apreciar una distribución uniforme del C (Fig. 44C). En la Fig. 44D, se presenta el mapa elemental del O el cual se encuentra presente en toda la muestra,

corroborando la formación de óxidos de tántalo. El Ta (Fig. 44E), el cual se encuentra distribuido de manera homogénea, con excepción de las regiones correspondientes a granos de WC (Fig. 44F). Esta observación confirma la ausencia de interacción entre el TaC y el WC. Asimismo, se identificó que el Re y el Co se distribuyen en la muestra, a excepción de donde se encuentran los granos de WC (Fig. 44 G y H). Este hallazgo es relevante, considerando que el Co proviene del material de molienda, sin embargo, esto se puede atribuir a que el WC y el Co no se encuentran aliados.

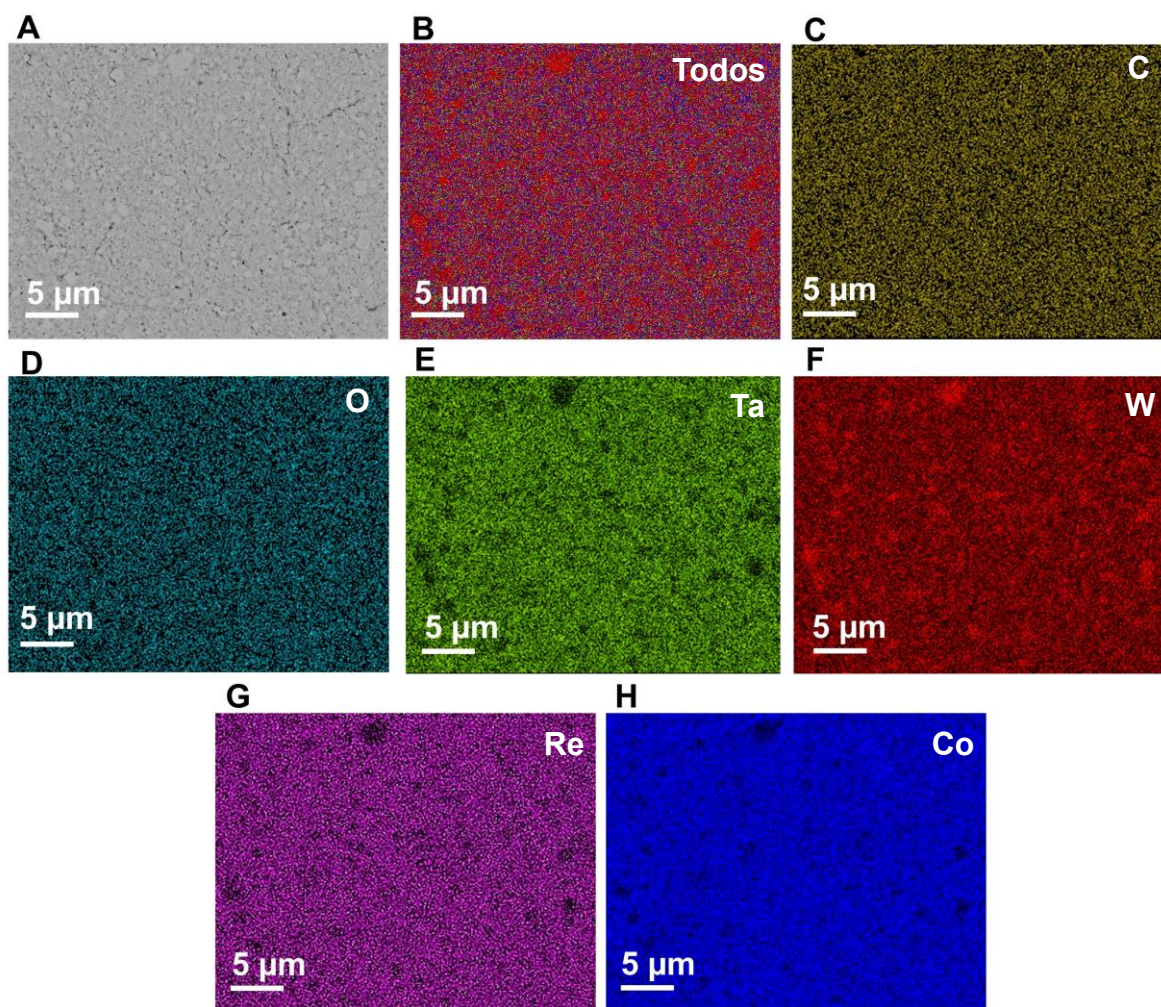


Figura 44. Mapeo de la muestra TaC-Re-B-WC. A) Micrografía BSE, B) área de mapeo, C) señal de C, D) señal de O, E) señal de Ta, F) señal de W, G) señal de Re y H) señal de Co.

II.8.2.6 Ensayo de dureza Vickers.

La dureza Vickers obtenida a distintas cargas se presenta en la Fig. 45A. De acuerdo con el análisis, los materiales presentan un efecto de indentación normal (ISE normal, por sus siglas en inglés). Además, se puede observar que la muestra presenta porosidad (Fig. 45B), lo que corrobora que la cantidad de oxígeno en la muestra afecta la densidad del material.

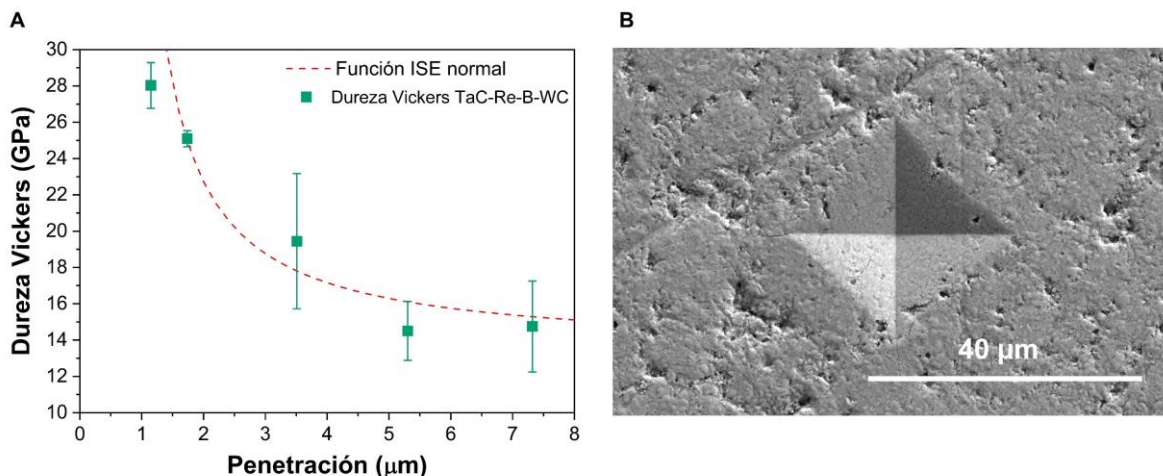


Figura 45. Dureza Vickers del material a distintas cargas de indentación, A) Dureza del material y B) huella de indentación.

La Tabla 9 presenta los resultados de dureza Vickers obtenidos para la muestra TaC-Re-B-WC en comparación con los de las muestras TaC-WC presentadas en el capítulo anterior. Se observa que en la categoría de microdureza, la muestra TaC-Re-B-WC exhibe durezas elevadas y competitivas. Sin embargo, en la categoría de carga baja, se registró una dureza de 14.7 ± 2.5 GPa a 9.8 N de carga. A pesar de que la muestra se clasifica como un material duro ($H_v > 10$ GPa), se observa que esta dureza es inferior a la obtenida en las muestras de TaC-WC. Debido a la menor densificación del material, así como a la presencia de poros en la muestra.

Tabla 9. Dureza Vickers de TaC-Re-B-WC obtenida a distintas cargas vs muestras TaC-WC.

Dureza Vickers (GPa)				
Muestra/Carga	0.49 N	0.98 N	4.9 N	9.8 N
TaC-Re-B-WC	28.0±1.2	25.1±0.4	14.5±1.6	14.7±2.5
TaC-WC-60	27.9±0.6	26.3±1.1	19.9±0.5	17.7±0.8
TaC-WC-120	23.1±0.9	21.5±0.6	19.3±0.6	18.9±0.5

La Fig. 46 ilustra la comparación entre la densificación, la dureza Vickers y la temperatura de sinterización para las tres muestras analizadas en el presente trabajo. En la Fig. 46A se muestra el gráfico obtenido en la categoría de microdureza (carga de 0.49 N). Es evidente que la muestra con mayor dureza es la TaC-Re-B-WC, lo cual puede atribuirse al hecho de que el tamaño de los poros no interfiere con el ensayo de dureza Vickers, dado que a esta carga las huellas de indentación son muy pequeñas. Por otro lado, al aplicar una carga de 9.8 N (Fig. 46B), se observa que la muestra con mayor dureza es la TaC-WC-120, lo cual está relacionado con su densidad relativa elevada.

Las UHTCs se han empleado en los últimos años para diversas aplicaciones, con una clara tendencia en el uso de distintos materiales para facilitar la sinterización, incrementar la densificación y mejorar las propiedades mecánicas. En varios artículos de investigación se ha reportado la incorporación de HfC, SiC, B₄C, entre otros al TaC. Además, se han obtenido resultados prometedores con UHTCs de múltiples compuestos para una amplia gama de aplicaciones [89]. A pesar de estas innovaciones, la inclusión de nuevos materiales como el ReB₂ no ha sido explorada, pese a que este material cuenta con características sumamente interesantes como propiedades catalíticas, elevada dureza y resistencia a la corrosión [17,33,90]. Los resultados de este estudio son pioneros en esta área, ya que es la primera vez que se reporta una UHTCs de múltiples compuestos que incluye TaC, WC, ReB₂ y TaB₂. No obstante, una de las perspectivas de este trabajo es optimizar los parámetros de sinterización para lograr una mayor densificación y dureza.

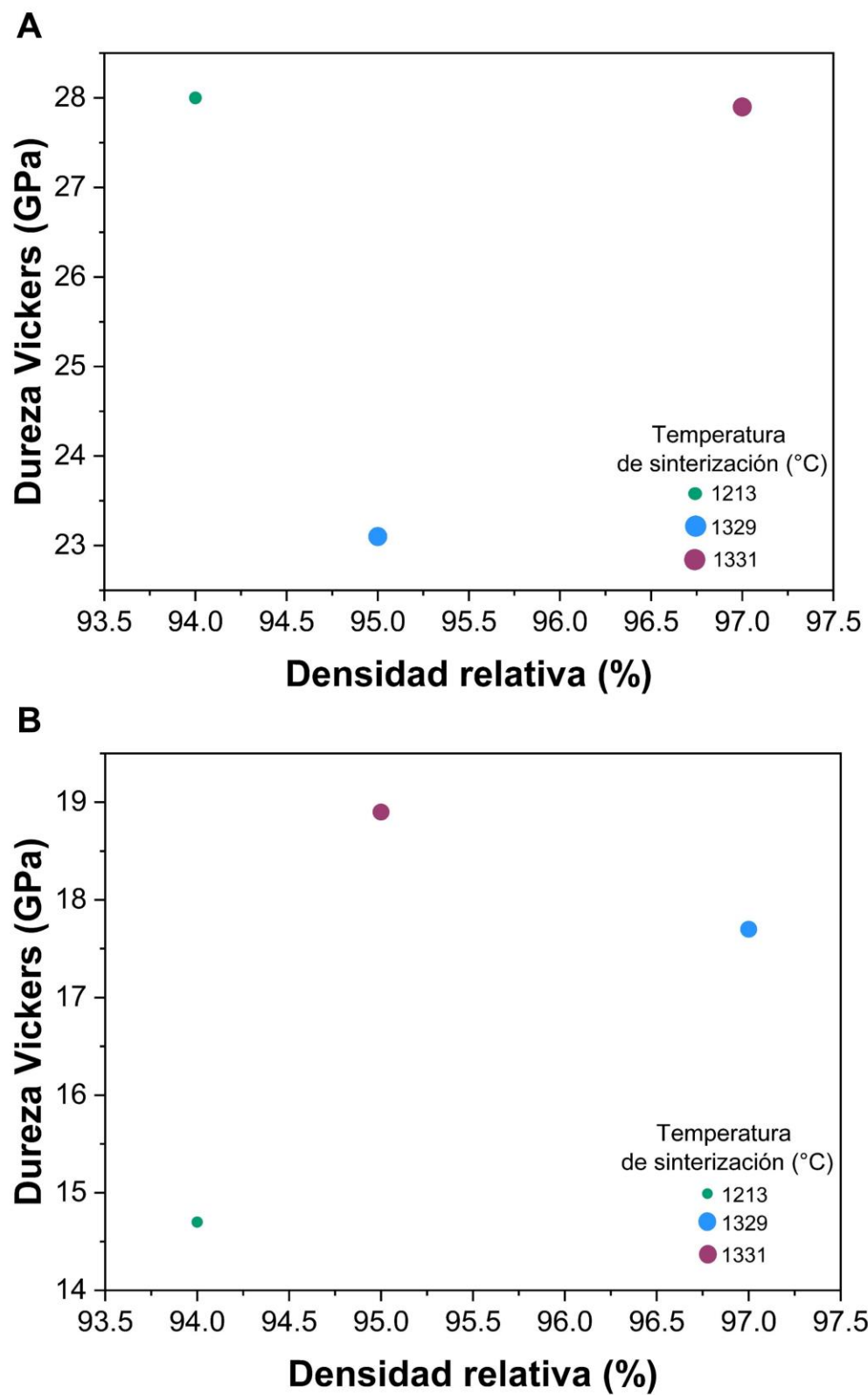


Figura 46. Gráfico de burbujas que ilustra la densidad relativa vs la dureza Vickers. A) a 0.49 N de carga y B) a 9.8 N de carga.

IX. CONCLUSIONES.

En el presente trabajo, se demostró la síntesis de cerámicas de ultra alta temperatura mediante la combinación de las técnicas de molienda mecánica y sinterización por descarga de plasma. El estudio se enfocó en la síntesis de dos materiales: TaC-WC y TaC-Re-B-WC.

El proceso de síntesis se caracterizó por la formación del TaC a los 60 min de molienda. Además, se detectó la presencia de WC, procedente de los materiales de molienda (tazón y bolas). La incorporación de este material mediante el proceso de síntesis resulta de suma importancia, ya que de acuerdo con diversos estudios, la inclusión de carburos y/o boruros de metales de transición contribuye a la densificación del material. Por lo tanto, para corroborar esta información se prolongó la síntesis hasta los 120 min en el primer abordaje, mientras que para el segundo se añadió Re y B.

El aumento en el tiempo de síntesis no influyó en la morfología del material. Sin embargo, se observó una disminución en el tamaño de partícula a medida que aumentaba el tiempo de molienda.

La consolidación de los materiales se llevó a cabo mediante sinterización por descarga de plasma, empleando una presión constante de 50 MPa y alcanzando una temperatura máxima de 1331 °C, obteniendo densidades relativas elevadas. Es relevante señalar que esta temperatura de consolidación es inferior a la que se encuentra registrada en la literatura (<1600 °C).

Se observó que el proceso de consolidación no modificó las fases de TaC y WC y que para la muestra de TaC-Re-B-WC se formó la fase de ReB₂.

Se identificó un proceso de oxidación en las muestras, este aumento en el contenido de oxígeno promueve la formación de poros, los cuales impactan en la densidad del material.

Las pruebas de dureza Vickers demostraron una elevada dureza, con valores competitivos a los reportados en la literatura. Obteniendo los mejores resultados para la muestra de TaC-WC-60.

Al elevar el tiempo de síntesis se observó una disminución en la densidad y dureza de las muestras, esto se puede atribuir a las impurezas introducidas durante el proceso de síntesis.

Además, al incorporar Re y B, se observó un incremento en la microdureza del material. Sin embargo, en condiciones de carga baja, se registró una disminución en la dureza Vickers, debido a la porosidad de la muestra, lo cual afectó su densidad.

La combinación de las técnicas de molienda mecánica de alta energía y sinterización por descarga de plasma resultó en la obtención de materiales con alta densidad y elevada dureza. Asimismo, este enfoque permitió reducir tanto el tiempo de síntesis como la temperatura de sinterización, lo que se traduce en un notable ahorro de costos en la producción de cerámicas de ultra alta temperatura.

X. Perspectivas.

1. Mejorar las condiciones de síntesis de la muestra TaC-Re-B-WC, con el objetivo de obtener una mayor densificación y dureza.
2. Variar la presión durante la sinterización para investigar su influencia y establecer la relación con la densidad de los materiales.
3. Analizar el tamaño de grano de los materiales y correlacionarlo con la dureza Vickers obtenida.
4. Describir la microestructura de los materiales utilizando microscopía electrónica de transmisión después de la consolidación de las muestras.
5. Estudiar otras propiedades mecánicas, como el módulo de Young y la tenacidad a la fractura.
6. Escribir un artículo científico sobre la microestructura de los materiales después de la consolidación.

XI. Referencias.

- [1] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments, *Scr. Mater.* 129 (2017) 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.018>.
- [2] W.G. Fahrenholtz, E.J. Wuchina, W.E. Lee, Y. Zhou, Introduction, in: *Ultra-High Temp. Ceram.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2014: pp. 1–5. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118700853.ch1>.
- [3] G. Bianco, A. Nisar, C. Zhang, B. Boesl, A. Agarwal, Predicting oxidation damage of ultra high-temperature carbide ceramics in extreme environments using machine learning, *Ceram. Int.* 49 (2023) 19974–19981. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.119>.
- [4] L. López-De-La-Torre, B. Winkler, J. Schreuer, K. Knorr, M. Avalos-Borja, Elastic properties of tantalum carbide (TaC), *Solid State Commun.* 134 (2005) 245–250. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.01.036>.
- [5] R. He, L. Fang, T. Han, G. Yang, G. Ma, J. Liu, X. Chen, L. Xie, L. Liu, Q. Li, Y. Tang, H. Liang, Y. Zou, F. Peng, Elasticity, mechanical and thermal properties of polycrystalline hafnium carbide and tantalum carbide at high pressure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 42 (2022) 5220–5228. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.039>.
- [6] A. Nisar, R. Hassan, A. Agarwal, K. Balani, Ultra-high temperature ceramics: Aspiration to overcome challenges in thermal protection systems, *Ceram. Int.* 48 (2022) 8852–8881. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.199>.
- [7] K.S. Kim, S.H. Lee, V.Q. Nguyen, Y. Yun, S. Kwon, Ablation characteristics of rocket nozzle using HfC-SiC refractory ceramic composite, *Acta Astronaut.* 173 (2020) 31–44. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.03.050>.
- [8] D. Ni, Y. Cheng, J. Zhang, J.X. Liu, J. Zou, B. Chen, H. Wu, H. Li, S. Dong, J. Han, X. Zhang, Q. Fu, G.J. Zhang, Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings, *J. Adv. Ceram.* 11 (2022) 1–56.

<https://doi.org/10.1007/s40145-021-0550-6>.

- [9] V. Suvorova, I. Khadyrova, A. Nepapushev, K. Kuskov, D. Suvorov, D. Moskovskikh, Fabrication and investigation of novel hafnium-zirconium carbonitride ultra-high temperature ceramics, *Ceram. Int.* 49 (2023) 23809–23816. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.222>.
- [10] A. Friedrich, B. Winkler, E.A. Juarez-Arellano, L. Bayarjargal, 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). <https://doi.org/10.3390/ma4101648>.
- [11] W.G. Fahrenholtz, E.J. Wuchina, W.E. Lee, Y. Zhou, Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications, *Ultra-High Temp. Ceram. Mater. Extrem. Environ. Appl.* 9781118700 (2014) 1–441. <https://doi.org/10.1002/9781118700853>.
- [12] X. Zhang, X. Luo, J. Han, J. Li, W. Han, Electronic structure, elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium: First principles calculations, *Comput. Mater. Sci.* 44 (2008) 411–421. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.04.002>.
- [13] Z. Ye, Y. Zeng, X. Xiong, C. Xia, J. Hu, J. Zhang, J. Long, R. Li, The synergistic role of hierarchical preferential oxidation in the enhanced ablation performance of multi-phase multicomponent ultra-high temperature ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 6718–6731. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.07.043>.
- [14] Y. Xiao, J.Y. Hwang, Y.K. Sun, Transition metal carbide-based materials: Synthesis and applications in electrochemical energy storage, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 10379–10393. <https://doi.org/10.1039/c6ta03832h>.
- [15] H.H. Hwu, J.G. Chen, Surface chemistry of transition metal carbides, *Chem. Rev.* 105 (2005) 185–212. <https://doi.org/10.1021/cr0204606>.
- [16] S.T. Oyama, Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides, in: *Chem. Transit. Met. Carbides Nitrides*, 1996.

https://doi.org/10.1007/978-94-009-1565-7_1.

- [17] M.G. Granados-Fitch, E.A. Juarez-Arellano, J.M. Quintana-Melgoza, M. Avalos-Borja, Mechano-synthesis of rhenium carbide at ambient pressure and temperature, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 55 (2016) 11–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.11.002>.
- [18] A. Nino, T. Hirabara, S. Sugiyama, H. Taimatsu, Preparation and characterization of tantalum carbide (TaC) ceramics, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 52 (2015) 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.06.015>.
- [19] X. Zhang, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, Densification and mechanical properties of TaC-based ceramics, *Mater. Sci. Eng. A.* 501 (2009) 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.09.024>.
- [20] J.Y. Chan, S.M. Kauzlarich, Rare-Earth Halides as Fluxes for the Synthesis of Tantalum and Niobium Carbide, *Chem. Mater.* 9 (1997) 531 – 534. <https://doi.org/10.1021/cm960360e>.
- [21] L. Wang, F. Zhang, W. Dai, Q. Cheng, L. Lu, K. Zhang, M. Lin, M. Shen, D. Wang, One step transformation of waste polyvinyl chloride to tantalum carbide@carbon nanocomposite at low temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 6455–6462. <https://doi.org/10.1111/jace.16650>.
- [22] E. Khaleghi, Y.S. Lin, M.A. Meyers, E.A. Olevsky, Spark plasma sintering of tantalum carbide, *Scr. Mater.* (2010). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.06.006>.
- [23] S.R. Bakshi, V. Musaramthota, D. Lahiri, V. Singh, S. Seal, A. Agarwal, Spark plasma sintered tantalum carbide: Effect of pressure and nano-boron carbide addition on microstructure and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 1287–1295. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.009>.
- [24] Y. Zheng, J. Zou, W. Liu, W. Wang, W. Ji, Z. Fu, High pressure sintering of fully dense tantalum carbide ceramics with limited grain growth, *J. Eur. Ceram. Soc.* 43 (2023) 5117–5124. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.04.032>.

- [25] X. Zhang, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, D.M. Deason, Hot pressing of tantalum carbide with and without sintering additives, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 393–401. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01416.x>.
- [26] A.I. Gusev, *Phases and Equilibria in the W-C and W-Co-C Systems*, 2013. https://doi.org/10.1007/978-3-319-00524-9_2.
- [27] L. Chang, Y. Jiang, W. Wang, X. Yue, H. Ru, Ultrafine WC-0.5Co-xTaC cemented carbides prepared by spark plasma sintering, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 84 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.104994>.
- [28] S.C. Zhang, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, Pressureless densification of zirconium diboride with boron carbide additions, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1544–1550. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.00949.x>.
- [29] J.P. Kelly, V.S. Vakharia, E. Novitskaya, O.A. Graeve, Densification and Fracture Responses of (Ta_{1-x}W_x)C–WC Composites, *Adv. Eng. Mater.* 24 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.1002/adem.202200026>.
- [30] L.G. Liu, T. Takahashi, W.A. Bassett, Effect of pressure and temperature on the lattice parameters of rhenium, *J. Phys. Chem. Solids.* 31 (1970) 1345–1351. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(70\)90138-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(70)90138-1).
- [31] U. Abram, 5.3 - Rhenium, in: J.A. McCleverty, T.J. Meyer (Eds.), *Compr. Coord. Chem. II*, Pergamon, Oxford, 2003: pp. 271–402. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/04177-3>.
- [32] A.T. Lech, C.L. Turner, J. Lei, R. Mohammadi, S.H. Tolbert, R.B. Kaner, Superhard Rhenium/Tungsten Diboride Solid Solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 14398–14408. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08616>.
- [33] M.G. Granados-Fitch, J.M. Quintana-Melgoza, E.A. Juarez-Arellano, M. Avalos-Borja, Rhenium borides (Re₃B and ReB₂) mechanosynthesis and their use as a catalyst for H₂ production from biomass pyrolysis, *Mater. Res. Bull.* 137 (2021) 111180. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111180>.
- [34] V. Kugarajah, S. Dharmalingam, H. Hadem, A.K. Ojha, S. Ranjan, N.

- Dasgupta, B.N. Mishra, Fabrication of nanomaterials, 2022. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822858-6.00001-7>.
- [35] R. Dubadi, S.D. Huang, M. Jaroniec, Mechanochemical Synthesis of Nanoparticles for Potential Antimicrobial Applications, *Materials* (Basel). 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16041460>.
- [36] L. Takacs, Self-sustaining reactions induced by ball milling, *Prog. Mater. Sci.* 47 (2002) 355–414. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00002-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00002-0).
- [37] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, 1st ed, CRC Press Taylor & Francis, 2004. <https://doi.org/10.4150/kpmi.2006.13.5.371>.
- [38] E.M. Ruiz-Navas, C. Edil da Costa, F. Velasco López, J.M. Torralba Castelló, Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos, *Rev. Metal.* (2000). <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2000.v36.i4.578>.
- [39] U. Anselmi-Tamburini, Spark Plasma Sintering, *Encycl. Mater. Tech. Ceram. Glas. Vol. 1-3. 1* (2021) V1-294-V1-310. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11730-8>.
- [40] P. Cavaliere, B. Sadeghi, A. Shabani, Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals, in: P. Cavaliere (Ed.), *Spark Plasma Sinter. Mater. Adv. Process. Appl.*, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 3–20. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05327-7_1.
- [41] N.K. Bhoi, H. Singh, S. Pratap, Futuristic synthesis strategies for aluminum-based metal-matrix composites, Elsevier Ltd., 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820512-9.00006-X>.
- [42] D.T. Griffen, Crystal Chemistry, in: W.M. White (Ed.), *Encycl. Geochemistry A Compr. Ref. Source Chem. Earth*, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 331–340. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39312-4_318.
- [43] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo, *Fundamentals of Crystallography*,

1992.

- [44] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, *Fundam. Powder Diffr. Struct. Charact. Mater.* (2005) 1–741. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>.
- [45] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM), in: *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.*, 2007. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [46] M. Henini, Scanning electron microscopy: An introduction, *III-Vs Rev.* (2000). [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X).
- [47] V.D. Hodoroaba, Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00021-3>.
- [48] R. Schneider, Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDXS), in: *Surf. Thin Film Anal. A Compend. Princ. Instrumentation, Appl. Second Ed.*, 2011. <https://doi.org/10.1002/9783527636921.ch18>.
- [49] D.B. Williams, B.C. Carter, Transmission electron microscopy, 1989. [https://doi.org/10.1016/0892-0354\(89\)90012-9](https://doi.org/10.1016/0892-0354(89)90012-9).
- [50] B. Fultz, J. Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Fourth, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-29761-8>.
- [51] T. Fischer, X-ray Photoelectron Spectroscopy – Essential Knowledge Briefing Booklet, First edit, John Wiley & Sons, Ltd, 2016. <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/global/forms/industrial/xps-essential-knowledge-briefing-booklet.html>.
- [52] J.D. Andrade, X Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), in: *Surf. Interfacial Asp. Biomed. Polym.*, 1985. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8610-0>.
- [53] S.A. Shahdad, J.F. McCabe, S. Bull, S. Rusby, R.W. Wassell, Hardness measured with traditional Vickers and Martens hardness methods, *Dent. Mater.* (2007). <https://doi.org/10.1016/j.dental.2006.10.001>.
- [54] P. Bucan, J.-M. Boccalini, Hardness Testing and Specimen Preparation,

Struers Appl. Notes. (2010) 1–12. <http://www.struers.com/knowledge>.

- [55] Z. Li, F. Yin, Automated measurement of Vickers hardness using image segmentation with neural networks, *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 186 (2021) 110200. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.110200>.
- [56] ASTM E384 - 17, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, ASTM Int. (2017). <https://doi.org/10.1520/E0384-17>.
- [57] EMCO-TEST, Theory of Hardness testing, (n.d.). <https://www.emcotest.com/en/the-world-of-hardness-testing/hardness-know-how/theory-of-hardness-testing/vickers-52/>.
- [58] P.G. Li, M. Lei, Z.B. Sun, L.Z. Cao, Y.F. Guo, X. Guo, W.H. Tang, C₃N₄ as a precursor for the synthesis of NbC, TaC and WC nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 430 (2007) 237–240. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.04.070>.
- [59] C. Liu, W. Wang, Q. He, A. Wang, J. Wu, H. Wang, J. Zhang, Z. Fu, Synthesis of ultra-fine tantalum carbide powders by a combinational method of sol–gel and spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 44 (2018) 19106–19112. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.258>.
- [60] V.G. Sevast'yanov, E.P. Simonenko, N.A. Ignatov, Y.S. Ezhov, N.T. Kuznetsov, Low-temperature synthesis of TaC through transparent tantalum-carbon containing gel, *Inorg. Mater.* 46 (2010) 495–500. <https://doi.org/10.1134/S0020168510050109>.
- [61] Y. Carvajal-Campos, L. Ceballos-Mendivil, F. Baldenebro-López, C. Pérez-Rábago, C.A. Estrada, Synthesis and characterization of tantalum carbide nanoparticles using concentrated solar energy, *Adv. Powder Technol.* 30 (2019) 2574–2579. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.08.004>.
- [62] T. Garcia-Mendoza, A. Martinez-Garcia, I.G. Becerril-Juarez, E. Lopez-Vazquez, M. Avalos-Borja, M. Valera-Zaragoza, E.A. Juarez-Arellano, Mechanosynthesis of metastable cubic δ -Ta_{1-x}N, *Ceram. Int.* 46 (2020) 23049–23058. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.082>.

- [63] M. Manotas-Albor, A. Vargas-Uscategui, R. Palma, E. Mosquera, In situ production of tantalum carbide nanodispersoids in a copper matrix by reactive milling and hot extrusion, *J. Alloys Compd.* 598 (2014) 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.191>.
- [64] L. Liu, G. Geng, Y. Jiang, Y. Wang, W. Hai, W. Sun, Y. Chen, L. Wu, Microstructure and mechanical properties of tantalum carbide ceramics: Effects of Si₃N₄ as sintering aid, *Ceram. Int.* 43 (2017) 5136–5144. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.028>.
- [65] S. Li, C. Wei, J. Cheng, L. Zhang, P. Gao, P. Wang, L. Zhou, G. Wen, Crack tolerant TaC–SiC ceramics prepared by spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 46 (2020) 25230–25235. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.314>.
- [66] O. Cedillos-Barraza, S. Grasso, N. Al Nasiri, D.D. Jayaseelan, M.J. Reece, W.E. Lee, Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC, HfC and TaC–HfC fabricated by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1539–1548. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.009>.
- [67] C. Liu, A. Wang, T. Tian, L. Hu, W. Guo, Q. He, J. Xie, W. Wang, H. Wang, Z. Fu, Sintering and densification mechanisms of tantalum carbide ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 7469–7477. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.047>.
- [68] F. Rezaei, M.G. Kakroudi, V. Shahedifar, N.P. Vafa, M. Golrokhshari, Densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed tantalum carbide, *Ceram. Int.* 43 (2017) 3489–3494. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.067>.
- [69] W. Sun, X. Kuang, H. Liang, X. Xia, Z. Zhang, C. Lu, A. Hermann, Mechanical properties of tantalum carbide from high-pressure/high-Temperature synthesis and first-principles calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 5018–5023. <https://doi.org/10.1039/c9cp06819h>.
- [70] L. Zhong, L. Liu, C. Worsch, J. Gonzalez, A. Springer, F. Ye, Transient liquid

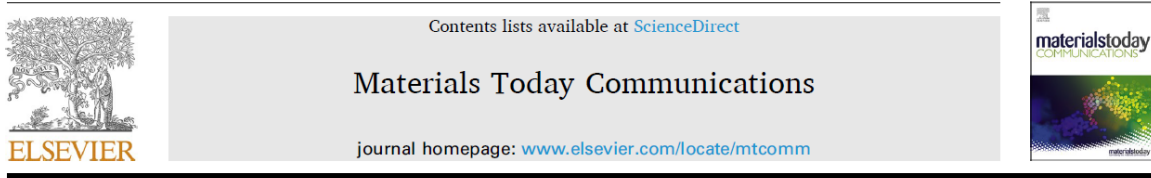
- phase sintering of tantalum carbide ceramics by using silicon as the sintering aid and its effects on microstructure and mechanical properties, *Mater. Chem. Phys.* 149 (2015) 505–511. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.10.052>.
- [71] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, The HighScore suite, *Powder Diffr.* 29 (2014) S13–S18. <https://doi.org/10.1017/S0885715614000840>.
- [72] C. Chuenarrom, P. Benjakul, P. Daosodsai, Effect of indentation load and time on knoop and vickers microhardness tests for enamel and dentin, *Mater. Res.* (2009). <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000400016>.
- [73] X. Li, W. Zhang, M. Han, F. Xie, D. Li, J. Zhang, B. Long, Indentation size effect: an improved mechanistic model incorporating surface undulation and indenter tip irregularity, *J. Mater. Res. Technol.* 23 (2023) 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.001>.
- [74] S.A. Speakman, Fundamentals of Rietveld Refinement II . Refinement of a Single Phase The Rietveld Method, Massachusetts Inst. Technol. (2010).
- [75] H. Liu, L. Liu, F. Ye, Z. Zhang, Y. Zhou, Microstructure and mechanical properties of the spark plasma sintered TaC/SiC composites: Effects of sintering temperatures, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3617–3625. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.042>.
- [76] J.P. Kelly, O.A. Graeve, Mechanisms of pore formation in high-temperature carbides: Case study of TaC prepared by spark plasma sintering, *Acta Mater.* 84 (2015) 472–483. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.11.005>.
- [77] D. Sciti, L. Silvestroni, V. Medri, Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications, (n.d.).
- [78] S. BAIK, P.F. BECHER, Effect of Oxygen Contamination on Densification of TiB₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 527–530. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05699.x>.

- [79] C. Di, X. Yan, Y. Yang, W. Ye, M. Zhao, D. Li, Wear behaviors and high-temperature oxidation resistance properties of tantalum carbide layer, *Ceram. Int.* 47 (2021) 32766–32774. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.173>.
- [80] P. V. Krasovskii, O.S. Malinovskaya, A. V. Samokhin, Y. V. Blagoveshchenskiy, V.A. Kazakov, A.A. Ashmarin, XPS study of surface chemistry of tungsten carbides nanopowders produced through DC thermal plasma/hydrogen annealing process, *Appl. Surf. Sci.* 339 (2015) 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.152>.
- [81] Y. Zhu, M. Dong, F. Mao, W. Guo, J. Li, L. Wang, Self-adaption Ta/TaC multilayer coating with fine grains: toward excellent corrosion resistance in aggressive environment, *J. Mater. Sci.* 56 (2021) 14298–14313. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06178-5>.
- [82] M.D. Abad, M.A. Muñoz-Márquez, S. El Mrabet, A. Justo, J.C. Sánchez-López, Tailored synthesis of nanostructured WC/a-C coatings by dual magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 3490–3500. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.04.019>.
- [83] R. Simpson, R.G. White, J.F. Watts, M.A. Baker, XPS investigation of monatomic and cluster argon ion sputtering of tantalum pentoxide, *Appl. Surf. Sci.* 405 (2017) 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.006>.
- [84] Z. Zhao, P. Hui, F. Liu, X. Wang, B. Li, Y. Xu, L. Zhong, M. Zhao, Fabrication of TaC coating on tantalum by interstitial carburization, *J. Alloys Compd.* 790 (2019) 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.164>.
- [85] L. Silvestroni, A. Bellosi, C. Melandri, D. Sciti, J.X. Liu, G.J. Zhang, Microstructure and properties of HfC and TaC-based ceramics obtained by ultrafine powder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 619–627. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.036>.
- [86] I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, M.M. Opeka, Synthesis, processing and properties of TaC-TaB₂-C ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2253–2263. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.032>.

- [87] L.A. Hanner, J.J. Pittari, J.J. Swab, Dynamic hardness of cemented tungsten carbides, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 75 (2018) 294–298. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.05.007>.
- [88] U. Rajaji, S. Saisree, K.Y. Sandhya, R.A. Alshgari, R.S. Juang, T.Y. Liu, Fabrication of a novel tantalum boride/vanadium carbide modified screen-printed carbon electrode for voltammetric determination of pimonidazole in bio-fluids, *Mikrochim. Acta.* 191 (2024) 112. <https://doi.org/10.1007/s00604-024-06182-x>.
- [89] A. Nisar, C. Zhang, B. Boesl, A. Agarwal, Synthesis of $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ superstructure via spark plasma sintering for improved oxidation resistance of multi-component ultra-high temperature ceramics, *Ceram. Int.* 49 (2023) 783–791. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.050>.
- [90] J. Qin, D. He, J. Wang, L. Fang, L. Lei, Y. Li, J. Hu, Z. Kou, Y. Bi, Is rhenium diboride a superhard material?, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4780–4783. <https://doi.org/10.1002/adma.200801471>.

XII. Anexos.

Anexo 1: Artículo científico.



TaC-WC synthesis by a new approach of mechanical milling and low-temperature spark plasma sintering

A. Vázquez-Pelayo^a, I.G. Becerril-Juarez^a, L.K. Mireles^b, H. Flores-Zúñiga^a, M. Avalos-Borja^{a,*}

^a Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Materiales Avanzados, Camino a la Presa San José, Lomas, Sección 4, San Luis Potosí, S.L.P. 78216, Mexico

^b Laboratoire d'Innovation et d'Analyse de Bioperformance, Département de Génie mécanique, École Polytechnique Montréal, C.P. 6079, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada

ARTICLE INFO

Keywords:

A: Carbides
B: Chemical synthesis
C: X-ray diffraction
C: Electron microscopy
D: Mechanical properties

ABSTRACT

Herein, TaC was synthesized by high-energy ball milling (60 and 120 min), employing a 1:1 stoichiometric ratio of tantalum and graphite. WC derived from milling material served as a sintering aid. This process yielded average particle sizes of $1.4 \pm 0.9 \mu\text{m}$ at 60 min and $0.9 \pm 0.6 \mu\text{m}$ at 120 min. TaC-WC powders were consolidated via spark plasma sintering at 1331°C under 50 MPa, ensuring in materials with relative densities of $\sim 97\%$ and $\sim 95\%$ for 60-minute and 120-minute samples, respectively. Vickers hardness showed impressive results; the 60-minute sample presented a hardness of $17.7 \pm 0.8 \text{ GPa}$ at 9.8 N and $27.9 \pm 0.6 \text{ GPa}$ at 0.49 N, while the 120-minute sample presented a hardness of $18.9 \pm 0.5 \text{ GPa}$ at 9.8 N and $23.1 \pm 0.9 \text{ GPa}$ at 0.49 N. These values are comparable to materials manufactured for longer mechanical treatment and higher sintering temperatures ($>1700^\circ\text{C}$). The combination of these two techniques enabled the development of dense materials with high hardness.

1. Introduction

Transition metal carbides (TMC) are part of the ultra-high temperature ceramic (UHTC) family [1]. These materials have high melting points (the highest one among all inorganic materials $T > 3000^\circ\text{C}$) [2], resistance to chemical attack, good catalytic properties [3], Young's modulus values from 400 to 550 GPa [4,5], fracture toughness from 2 to 8 MPa $\sqrt{\text{m}}$, and high hardness ($>15 \text{ GPa}$) [6,7]. The combination of these properties makes them excellent candidates for many applications, such as in rocket nozzles, spacecraft structural components, thermal protection systems, aerospace propulsion systems and hard coatings [2, 8,9].

Among TMC, tantalum carbide (TaC) is an interesting compound [10], with notable properties such as high hardness (15–19 GPa) [10, 11], high melting point ($> 3800^\circ\text{C}$), and resistance to chemical attack [12,13]. However, one of the main challenges is TaC synthesis, due to the low self-diffusion coefficient arising from the covalent bond (Ta-C) [4]. Powdered TaC can be synthesized using different methods, but the most commonly used are: carbothermal reduction [14], sol-gel process [14,15], chemical vapor deposition (CVD) [16], and solid-state combustion reactions [17]. These methods can employ different starting materials, including tantalum oxide (Ta_2O_5), tantalum pentachloride

(TaCl_5), tantalum (Ta) and carbon (graphite, carbon nanotubes, etc.), and use temperatures between 800 and 1800°C [18–20]. Chun et al. synthesized TaC powders using the sol-gel technique; TaCl_5 and phenolic resin were dissolved in ethanol at 80°C . After 6 h, gels were formed and then dried at 120°C for 24 h and the ensuing step involved a pyrolysis process at 800°C , leading to the production of a carbon-coated tantalum pentoxide (Ta_2O_5), achieving the final product by employing spark plasma sintering with temperatures ranging from 1400 to 1600°C [15]. Carvajal-Campos et al. synthesized TaC particles using solar furnace through a carbothermal reduction method. They reacted TaCl_5 and phenolic resin at 1200°C within 30 min under an argon atmosphere [19]. On the other hand, TaC bulk is usually sintered by hot pressing (HP), spark plasma sintering (SPS) and high-pressure methods [21–24]. Firouz et al. sintered TaC ceramics by HP at 2000°C for 45 min under 40 MPa with a Vickers hardness of 15.7 GPa, applying 49 N load and a dwell time of 15 s [11]; whilst, Chun et al. consolidated TaC powders using SPS at 1800°C and a pressure of 80 MPa, achieving a Vickers hardness of 15.6 GPa with a 9.8 N load and a dwell time of 15 s [25]. Therefore, new methods of synthesis are required to improve TaC properties and simultaneously decrease sintering temperature with the aim of reducing costs, benefiting the future UHTCs industry.

High-energy ball milling (HEBM) can be used to synthesize different

* Corresponding author.

E-mail address: miguel_avalos_mx@yahoo.com.mx (M. Avalos-Borja).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108433>

Received 21 December 2023; Received in revised form 29 January 2024; Accepted 18 February 2024

Available online 20 February 2024

2352-4923/© 2024 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Anexo 2: Congresos.

1. Presentación: “Síntesis y caracterización de carburo de tántalo y la relación de su microestructura con la dureza”. XVI Congress CIASEM. Oaxaca, México, 2022.
2. Presentación: “Mechanochemical synthesis of tantalum carbide”. The Nanoscience Summer School @ Yachay. Galápagos, Ecuador, 2023.
3. Cartel: “Tantalum carbide synthesis by a new approach of mechanical milling and spark plasma sintering”. 31st International Materials Research Congress. Cancún, México, 2023.
4. Cartel: “Tantalum carbide synthesis by a new approach of mechanical milling and spark plasma sintering”. MRS Spring Meeting & Exhibit. Seattle, USA, 2024.