



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Síntesis y caracterización de aleaciones
de alta entropía base FeCrCoNiMn**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniera Química Metalúrgica

P R E S E N T A

Ana Patricia Alvarado Valencia



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: **Profesor: OJEDA RAMIREZ BALBINA**
VOCAL: **Profesor: LARA RODRIGUEZ GABRIEL ANGEL**
SECRETARIO: **Profesor: FIGUEROA VARGAS IGNACIO ALEJANDRO**
1ER SUPLENTE: **Profesor: ARANDA VILLADA VICTOR ANTONIO**
2DO SUPLENTE: **Profesor: FLORES ROSAS CLARA SARAID**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA, CONJUNTO D,
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM**

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

Firma

SUSTENTANTE:

Ana Patricia Alvarado Valencia

Firma



Resumen

Las aleaciones metálicas han ido evolucionando de composiciones simples a complejas mejorando la funcionalidad y desempeño de las mismas; en años recientes, las aleaciones de alta entropía (HEAs por sus siglas en inglés, High-Entropy Alloys) han atraído una gran atención en varios campos del conocimiento. En el presente trabajo de tesis “Síntesis y caracterización de aleaciones de alta entropía base FeCrCoNiMn” se fabricaron lingotes de la aleación de alta entropía FeCrCoNiMn en un horno de arco eléctrico; se realizó la preparación metalográfica para después hacer una caracterización microestructural mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, y mecánicamente se caracterizó la aleación usando ensayos de dureza Vickers para después ser comparados los resultados obtenidos con la bibliografía correspondiente.



Agradecimientos institucionales

Agradezco al Subprograma 127 *Formación básica en investigación 2019-2020* por la beca proporcionada para la realización de esta tesis.

De la misma forma agradezco al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT "IN102422" por el financiamiento otorgado para la realización del presente proyecto. También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los técnicos del IIM-UNAM que me brindaron su ayuda durante la parte experimental del presente trabajo, sin un orden en particular los menciono a continuación: G.A. Lara, O. Novelo, C. Flores, A. Tejeda, A. Pompa, C. Ramos, E. Hernández, L. Bazán, F. Silvar, K.E. Reyes, R. Reyes, A. Bobadilla, F. García, y J. Romero.



Dedicatoria



Índice General

Resumen.....	3
Agradecimientos Institucionales.....	4
Dedicatoria.....	5
Índice General	6
Lista de Figuras.....	7
Lista de Tablas	9
Capítulo 1.....	10
Introducción	10
Objetivos.....	11
Hipótesis.....	11
Justificación	11
Capítulo 2.....	13
Marco teórico	13
2.1. Fundamentos de las Aleaciones de Alta Entropía	13
2.2. Aleación Cantor	20
2.3. Síntesis de las aleaciones de alta entropía.....	23
2.4. Técnicas de caracterización de las HEAs	26
Capítulo 3.....	36
Metodología de trabajo	36
3.1. Pesaje y limpieza de material	36
3.2. Vacío y fundición.....	37
3.3. Montado de pieza y análisis metalográfico	38
3.4. Caracterización por microscopía.....	39
3.5. Medición de dureza Vickers	40
Capítulo 4.....	42
Resultados y discusión	42
Capítulo 5.....	60
Conclusiones	60
Referencias.....	61
Anexos	66



Lista de Figuras

Figura 1. Relación entre la diferencia de tamaño atómico (δ), la entalpía de mezcla y la entropía de mezcla para HEAs.....	17
Figura 2. Comparación de 3 niveles de distorsión para una estructura cristalina BCC.....	19
Figura 3. Comparación %Elongación vs Esfuerzo de tensión de la aleación Cantor (y algunas de sus variantes) contra aleaciones convencionales. [2]	22
Figura 4. Horno de Arco Eléctrico Compact Arc Melter MAM-1 Edmund Bühler GmbH.....	26
Figura 5. Microscopio metalográfico binocular invertido, ZEISS Axio Vert.A1; a) Oculares, b) Platina o porta muestras, c) Sistema de objetivos, d) Sistema de iluminación, e) Perilla de enfoque, f) Soporte. [11].....	27
Figura 6. Microscopio Electrónico de Barrido JCM 6000 plus.	28
Figura 7. a) Esquema del funcionamiento del microscopio óptico; b) del microscopio electrónico. Observándose la traza de los rayos a través del sistema óptico desde el campo objetivo hasta la imagen final virtual.....	30
Figura 8. a) Micrografía de una aleación Al-Si obtenida con microscopio óptico; b) Micrografía de una aleación Al-Si obtenida con MEB	31
Figura 9. Microestructura homogeneizada y distribución elemental de la aleación FeCrNiCoMn en estado sin deformación mapeo por EDS de la misma área para los cinco elementos que componen la aleación. [1].....	32
Figura 10. Durómetro HMV-2 Shimidzu	34
Figura 11. a) Esquema de indentador para ensayo Vickers, b) ejemplo de huella que en indentador deja en el material. [16].....	34
Figura 12. Intervalos de valores de dureza (zona rayada) de más de 20 HEAs homogenizadas comparados con aleaciones convencionales, base Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Ti. [2, 16]	35
Figura 13. Diagrama de flujo del procedimiento experimental realizado.	36



Figura 14. Esquema del Horno de Arco Eléctrico Compact Arc Melter MAM-1, Bühler. a) Electrodo de tungsteno, b) Titanio, c) Plato de cobre enfriado con agua, d) Bomba de vacío, e) Bomba de vacío para técnica por succión, f) Manómetro, g) Palanquilla, h) perilla de Ar.	38
Figura 15. Botón de aleación Cantor obtenido por Horno de arco eléctrico cortado a la mitad, montado en baquelita y pulido "a espejo".	39
Figura 16. Probeta de aleación FeCrCoNiMn para ensayo de dureza Vickers. 41	
Figura 17. Botón obtenido por síntesis con horno de arco eléctrico de aleación Cantor a) vista superior, b) vista lateral	42
Figura 18. Micrografía de aleación tomada con MO-BF 50x. Revelado químico de 15 minutos.....	43
Figura 19. Esquema de la solidificación de una estructura dendrítica a) Gradiente negativo de temperatura b) Interfaz de solidificación c) crecimiento dendrítico [19].....	44
Figura 20. Micrografía MO-DF 50x. Revelado químico de 15 minutos.....	45
Figura 21. Micrografía MO-DF-500x.....	47
Figura 22. Micrografía tomada con MEB-SE 50x. Revelado químico de 20 minutos.....	49
Figura 23. a) Micrografía tomada con MEB 500x de una aleación FeCrCoNiMn (a) con revelado químico de 3 minutos y (b) con revelado químico de 20 minutos.....	50
Figura 24. Micrografía tomada con MEB y electrones retrodispersados a 200X y con revelado químico de 20 minutos	51
Figura 25. Mapeo EDS de la misma área para los elementos que componen la aleación FeCrCoNiMn. a) Micrografía 500x, b) Níquel, c) Cromo, d) Manganeso, e) Hierro y f) Cobalto.	52
Figura 26. a) Micrografía tomada con SE y a la que se le realizó un análisis puntual de composición por EDS, revelado químico 20 minutos, 2000x	55
Figura 27. Micrografía de análisis puntual de composición por EDS, revelado químico 3 minutos, 1800x de cuatro partículas.	56
Figura 28. Diagrama de fases Cr-Mn	58
Figura 30. Gráfico Dureza Vickers de probeta.	59



Lista de Tablas

Tabla 1. Diferencia entre Microscopio óptico (MO) y Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) *Esta información se enfocó al ámbito metalográfico [10]	29
Tabla 2. Comparación de las pruebas de dureza más comunes [15].....	33
Tabla 3. Masas promedio medidas para cada uno de los botones fundidos. ...	37
Tabla 4. Coeficientes de difusión de Fe, Cr, Co, Ni y Mn en una matriz de FeCrCoNiMn. [24]	47
Tabla 5. Composiciones obtenidas por análisis puntual de composición por EDS (experimentales) y por Rayos X (literatura) [19].....	54
Tabla 6. Composiciones obtenidas para la micrografía de análisis puntual de composición por EDS 1800x.	57
Tabla 7. Propiedades de los elementos que forman la aleación Cantor. [31, 32, 20, 33]	66
Tabla 8. Propiedades de la aleación Cantor: FeCrCoNiMn [34, 35].....	66



Capítulo 1

Introducción

Los científicos en materiales se han dado a la tarea de desarrollar, innovar y perfeccionar los materiales ya existentes; además de crear nuevos. Actualmente, un grupo de aleaciones han tenido un auge sin precedentes desde su desarrollo en 2004, las aleaciones de alta entropía, o HEAs por sus siglas en inglés, han permitido descubrir un nuevo mundo de aleaciones sumamente prometedoras.

Las HEAs están constituidas por 5 elementos en proporción equimolar o al menos la aleación debe contener un 5% en porcentaje atómico de cada elemento dando como resultado que sea posible fabricar HEAs con hasta 20 elementos de aleación las cuales han presentado impresionantes propiedades mecánicas, físicas y químicas. Los estudios realizados atribuyen la increíble gama de propiedades a cuatro factores principales: alta entropía, efecto coctel, difusión lenta y la severa distorsión de la red, parámetros descritos en el Capítulo 2.

En este trabajo se fabricaron aleaciones de alta entropía FeCrCoNiMn en un horno de arco eléctrico; se realizó la preparación metalográfica para después hacer una caracterización microestructural y mecánica mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, además de ensayos mecánicos de dureza Vickers.

El análisis microestructural, obtenidos por medio de técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido, indica que se obtuvieron aleaciones de alta entropía con una microestructura dendrítica y precipitados compuestos mayoritariamente por Cr y Mn, una proporción cercana a la esperada de una estructura equiatómica, todos los elementos en proporciones iguales, a excepción de las concentraciones de Mn y Ni que presentaron una concentración de 19.4% y 19.5% atómico un poco inferior a la esperada de 20% atómico, adjudicando el hecho a la evaporación del Mn durante la fabricación de la aleación y a la segregación del Mn y Ni en la zona interdendrítica.



Por otro lado, la caracterización mecánica, por medio de ensayos de dureza Vickers, exhibió una dureza de 249 ± 19.5 HV, valor alejado de lo reportado en la literatura que corresponde a 170 HV adjudicando este hecho a la presencia de partículas y porosidades dentro de la aleación.

Objetivos

- Fabricar una aleación de alta entropía base FeCrCoNiMn por medio del uso de un horno de arco eléctrico.
- Caracterizar microestructuralmente las aleaciones HEAs por medio de técnicas de caracterización microestructural como la microscopía óptica y electrónica de barrido.
- Analizar sistemáticamente las características microestructurales de las aleaciones HEAs y formación de las soluciones sólidas.
- Relacionar las microestructuras obtenidas y los valores de dureza Vickers con los reportados en la literatura.

Hipótesis

- Es posible sintetizar la aleación de alta entropía FeCrNiCoMn usando un horno de arco eléctrico.
- Las microestructuras y fases obtenidas son equivalentes a las reportadas en la literatura obtenidas por otras técnicas de síntesis.
- Las propiedades obtenidas por este medio serán similares a las reportadas en la literatura.

Justificación

Los científicos en materiales están en constante búsqueda de nuevos materiales que cuenten con mejores propiedades de los ya existentes, eventualmente esto implica experimentar con materiales metálicos, que a pesar del auge que han



tenido los polímeros y cerámicos en las últimas décadas, continúan siendo los materiales más usados para un sinnúmero de aplicaciones.

Por años se creyó que una aleación debía contar con un elemento mayoritario denominado solvente y otro que sería parte de los elementos aleantes como solutos pero en el 2004 se demostró que esto era falso, surgieron un nuevo tipo de aleaciones llamadas Aleaciones de Alta Entropía (HEAs, por sus siglas en inglés) que tienen como característica estar compuestas por 5 o más elementos en proporción equimolar o con, por lo menos, 5% de porcentaje atómico dentro de la aleación, este tipo de aleaciones forman estructuras simples como FCC o BCC; se han hecho cálculos que estiman que es posible formar 10^{78} diferentes aleaciones de alta entropía.

Lo más atractivo de estas aleaciones es que han demostrado tener propiedades físicas, químicas y mecánicas considerablemente superiores a las que tienen incluso aleaciones avanzadas como los aceros TWIP (plasticidad inducida por maclado) o de fase dual, tales propiedades se presentan incluso en condiciones en las que la mayoría de aleaciones ya existentes tienden a disminuir o incluso perder sus propiedades.

Si bien es cierto que la aleación sintetizada en el presente trabajo, aleación Cantor FeCrCoNiMn, ha sido de las más estudiadas desde el descubrimiento de las HEAs aún no es posible asegurar que se ha logrado explicar toda la teoría detrás de su formación. A más de 16 años de su nombramiento aún quedan algunas interrogantes respecto a cómo es que se llega a las fases que la conforman y la razón de sus increíbles propiedades. Por esto durante este trabajo se fabricó la aleación Cantor en proporción eumolar usando un horno de arco eléctrico para posteriormente realizar una caracterización microestructural y medición de dureza.



Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Fundamentos de las Aleaciones de Alta Entropía

Actualmente los metales y sus aleaciones son recursos indispensables para el ser humano, si bien es cierto que los polímeros e incluso los materiales compuestos han ganado terreno en lo que a aplicaciones se refiere, los materiales metálicos siguen siendo la mejor opción para infinidad de actividades tanto en la vida cotidiana como en la industria e investigación científica, es por ello que la investigación de las aleaciones metálicas continua, y día a día se hacen esfuerzos para mejorar la gran gama de propiedades que ya nos ofrecen los metales.

Tradicionalmente se entiende como aleación un material formado por un metal base, que se encuentra en mayor proporción, y uno o más elementos aleantes, los cuales se introducen a la matriz del elemento base para mejorar algunas de sus propiedades. Recientemente se ha introducido un nuevo tipo de aleaciones a este panorama que no presentan un elemento base, las aleaciones de alta entropía o HEAs (por sus siglas en inglés, *High Entropy Alloys*) los cuales son sistemas multicomponentes que contienen 5 o más elementos en solución sólida que pueden estar, o no, en proporciones equimolares a concentraciones de 5 a 35% [1]. Estas particulares aleaciones no solo tienen una composición diferente a las aleaciones convencionales, sino que han demostrado tener excelentes propiedades como la resistencia a la tensión, tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas, alto esfuerzo de cedencia, en algunos casos alta dureza y ductilidad, gran resistencia a la corrosión, por mencionar algunas. [1, 2, 3]

Jien-Wei Yeh, llamado el padre de las aleaciones de alta entropía, determinó que en las HEAs se presentan cuatro efectos principales, los cuales hacen posible su existencia:



2.1.1. Termodinámica.

En termodinámica se establece que el mínimo valor de energía libre de Gibbs (G) permite encontrar el equilibrio en un sistema isotérmico e isobárico, esto es siguiendo la expresión:

$$G = H - TS \quad (1)$$

Donde H es la entalpía, es decir, el calor suministrado a un sistema a presión constante [4] y S es la entropía, interpretada como el grado de organización en un sistema, la entropía crece cuando una sustancia está distribuida al azar [5].

Cuando se requiere predecir el estado de equilibrio de una aleación es usual comparar un estado elemental hasta otros estados y así determinar el estado con la energía libre de mezcla más baja (ΔG_{mix}); esto se reduce a una expresión semejante a la anterior [6]:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2)$$

ΔG_{mix} corresponde a la energía libre de Gibbs de mezclado, ΔH_{mix} es la entalpía de mezclado mientras que T es la temperatura en escala Kelvin y ΔS_{mix} es la entropía de mezclado.

En el caso de las HEAs, la entropía de mezclado y la configuracional son de vital importancia, la primera corresponde a la porción de la entropía total que está asociada al número de arreglos que se forman en una aleación [7]; mientras que la configuracional es la porción de la entropía que se asocia a la posición en la que se encuentran los constituyentes de la aleación, íntimamente relacionado con la formación de soluciones sólidas y compuestos intermetálicos.

El efecto de la alta entropía.

Las HEAs tienen una alta entropía de mezcla lo cual, a diferencia de lo que se creía, favorece la formación de soluciones sólidas más que la aparición de



compuestos intermetálicos, este último tiende a ser mucho más ordenado que una solución sólida por ello, la entropía configuracional resulta ser mucho menor.

La entropía de mezcla se expresa como:

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_{configuracional} + \Delta S_{magnética} + \Delta S_{vibracional} + \Delta S_{eléctrica} \quad (3)$$

Donde:

ΔS_{mix} : Entropía de mezcla

$\Delta S_{configuracional}$: Entropía configuracional

$\Delta S_{magnética}$: Entropía magnética

$\Delta S_{vibracional}$: Entropía vibracional

$\Delta S_{eléctrica}$: Entropía eléctrica

Aunque para la HEAs la expresión se simplifica a:

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_{configuracional} \quad (4)$$

Debido a que las contribuciones magnética, vibracional y eléctrica para el valor de entropía de mezcla son despreciables.

De acuerdo con la hipótesis de Boltzmann, para una solución sólida con N componentes, la entropía configuracional de la mezcla de una aleación equimolar cambia del estado elemental a un estado de solución al azar (estado ideal o regular) y se expresa como:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1} c_i \ln c_i \quad (5)$$

Donde:

$$R = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

c_i = contenido molar del componente i



De acuerdo con esta ecuación, la entropía de mezclado es mayor cuando la fracción molar de todos los componentes es igual y puede alcanzar un máximo cuando la aleación se encuentra en relación equimolar. Este fenómeno ocasionó que Zhang propusiera parámetros adicionales para designar a las HEAs [3]:

- La diferencia de tamaño atómico (δ), el cual debe ser menor a 10.5%

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n X_i \left(1 - \frac{2r_i}{\sum_{j=1}^n 2r_j X_j}\right)^2} \quad (6)$$

siendo “ n ” el número de componentes de la aleación “ $X_{i/j}$ ” la fracción atómica del elemento “ i/j ” y “ $r_{i/j}$ ” el radio atómico del elemento “ i/j ”.

- La entalpía de mezclado (ΔH_{mix}), dentro de un intervalo de -22 a 7 kJ/mol para formar soluciones sólidas.

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{mix}^{ij} X_i X_j \quad (7)$$

Donde ΔH_{mix}^{ij} es la entalpía de mezcla de aleaciones binarias por los elementos i y j . [5]

En la Figura 1 se observa una gráfica que relaciona la alta entropía de mezclado, la diferencia del tamaño atómico y la entalpía de mezclado para las aleaciones de alta entropía. En esta gráfica se distingue que para formar una solución sólida la diferencia de tamaño atómico es preferentemente pequeño y la entropía de mezcla muestra valores de entre 12 a 77 kJ/mol [5].

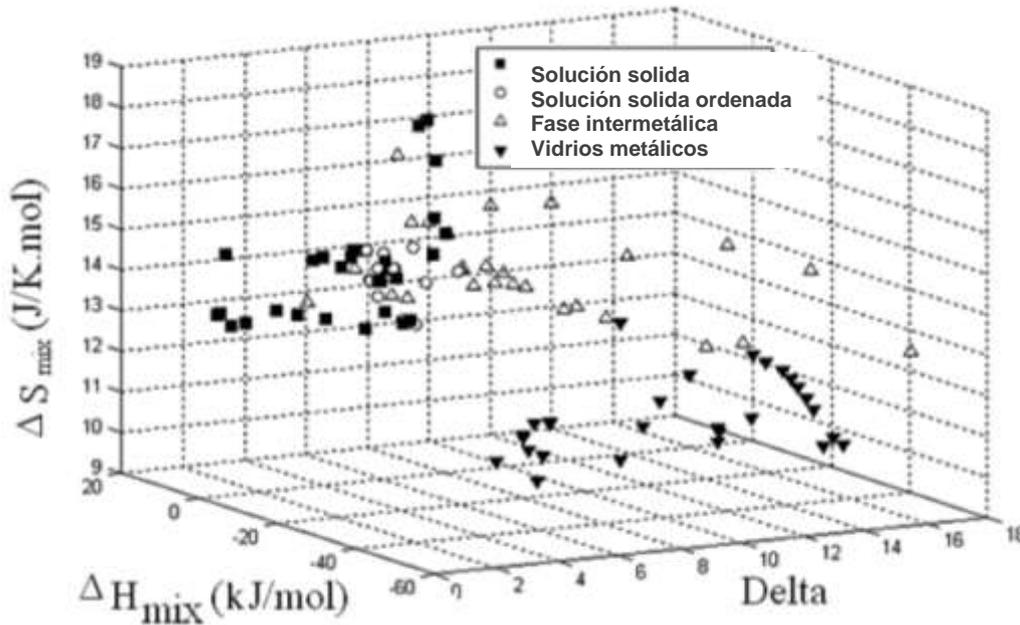


Figura 1. Relación entre la diferencia de tamaño atómico (delta), la entalpía de mezcla y la entropía de mezcla para HEAs. [8]

- Con el tiempo también se determinó que para fabricar una HEA, es necesario considerar el *parámetro* Ω , este permite calcular la relación entre la entropía y entalpía de mezcla y se expresa como:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, T_m = \sum_{i=1}^N x_i (T_m)_i \quad (8)$$

Donde T_{m_i} es la temperatura de fusión del i-ésimo elemento y x_i es la concentración molar del i-ésimo elemento en la aleación.

2.1.2. Cinética.

Para que se forme una aleación es necesario que exista difusión conjunta de los elementos que la conforman, tal fenómeno se torna aún más relevante para las HEAs debido a las diferencias entre los átomos.

La difusión lenta hace referencia al fenómeno en que una vacancia, en el soluto o matriz, se encuentra rodeada y compite con diferentes átomos de elementos durante la difusión, ocasionando así que la difusión sea más lenta, con una



mayor energía de activación en HEAs que en las aleaciones convencionales debido a una mayor fluctuación de la energía potencial de la red entre los sitios de esta. [9]

Las HEAs tienen microestructuras complicadas, con fases ordenadas y desordenadas en la solución sólida, nanoprecipitados e incluso fases amorfas, tales fenómenos se atribuyen a que hay una alta interacción entre los elementos principales y el contenido de los otros elementos. Debido a que cada vacante en una HEA se encuentra asociada con una entalpía positiva de formación y un exceso de entropía de mezcla cuando existe una vacancia en una HEA tal espacio es “competido” por todos los átomos periféricos, ocasionando que exista una concentración de vacante con energía mínima de mezcla a una temperatura dada. [1]

Teóricamente, la difusión lenta favorece el aumento de la temperatura de recristalización, el crecimiento de grano más lento, reducida velocidad de engrosamiento de partículas y el aumento de la resistencia a la fluencia plástica. [10]

2.1.3. Estructura cristalina.

La distorsión severa de la red consiste en la deformación que sufre la red cristalina en las HEAs debido a la diferencia de tamaños de los átomos de cada uno de los elementos que las componen, como es lógico pensar, esta característica tiene un papel muy importante en estas, ya que tal distorsión repercute en las propiedades y características generales de la aleación, de hecho, ocasiona que los intersticios dentro de la estructura cristalina del material se vuelven más pequeños o más grandes, afecta los enlaces entre elementos y por ende, la interacción entre los mismos.

Incluso se ha descubierto que las fluctuaciones aleatorias, debidas a la distorsión, pueden introducir barreras de energía contra el movimiento de dislocación, este mecanismo fue mencionado primero por Labrusch [8] y actualmente relacionado con las HEAs teniendo como mecanismo clave la



energía de interacción soluto-dislocación. En las estructuras BCC favorece una alta resistencia, fragilidad a la tracción y difusión lenta, mientras que en las FCC se presenta una baja resistencia que no es explicable con la distorsión de la red [6].

La Figura 2 corresponde a una estructura BCC con distintos niveles de distorsión de la red, el inciso a) pertenece a un elemento puro, con todos sus átomos iguales, la distorsión de la red es prácticamente inexistente; al agregar un elemento aleante (inciso b) la distorsión comienza a notarse, y por último, en el caso de las HEAs, la distorsión es muy notoria, los diferentes tamaños de los átomos juegan el papel crucial y para el caso particular de las HEAs, es generalizada la distorsión puesto que todos los elementos que las conforman están diseminados a lo largo de toda la red cristalina.

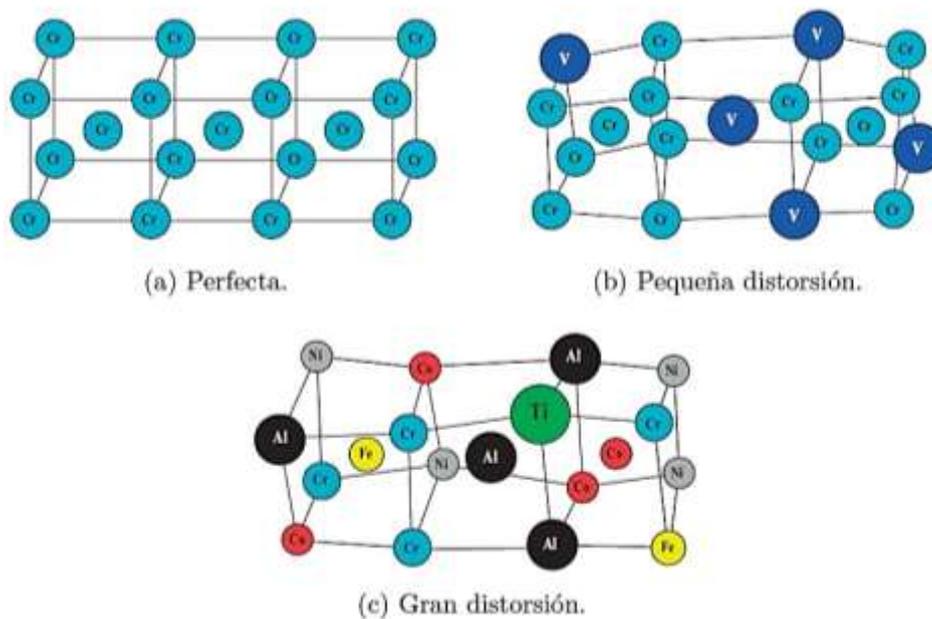


Figura 2. Comparación de 3 niveles de distorsión para una estructura cristalina BCC. [5]

2.1.4. Efecto Coctel.

En todas las aleaciones, la adición de elementos se realiza con el objetivo de que cada uno de éstos aporte a las propiedades finales de la aleación características que favorezcan al material. Por ejemplo, la adición de



componentes ligeros, como puede ser el Al o Sc a una aleación convención para así reducir su densidad; elementos como Cr y Si mejoran el comportamiento a oxidación; y el uso de elementos como Cr, Fe y Ni favorecen la resistencia mecánica al promover la formación de fases BCC, etc.

En el caso de las HEAs, que pueden estar constituidas por una fase o por varias, según hayan sido fabricadas o la composición de estas, las propiedades se deben a la contribución global de dichas fases por los efectos de la morfología del grano y su distribución de tamaños, así como por la naturaleza de las fronteras de fase y grano. Sin embargo, al ser cada fase una solución sólida de muchos elementos, pueden llegar a ser consideradas como compuestos a escala atómica. Sus propiedades no sólo provienen de las propiedades básicas de los elementos por la regla de las mezclas, sino que también tienen su origen en las interacciones mutuas entre todos los elementos de la red cristalina y su correspondiente distorsión, lo que posibilita alcanzar propiedades superiores a las predichas por la regla de las mezclas [5].

Es por lo que el efecto coctel se ha definido como el fenómeno en el cual se consiguen propiedades al mezclar varios componentes, imposibles de obtener en elementos puros. Este efecto explica porque en las HEAs un cambio en uno de los elementos o incluso en su proporción, repercute de manera significativa en las propiedades de la aleación [3]. Es decir, el efecto coctel es el fenómeno por el cual las HEAs presentan propiedades muy particulares debido a la combinación de propiedades de todas las fases que coexisten en ellas.

2.2. Aleación Cantor

Cada elemento de aleación repercute en la microestructura del sistema y por ende en las propiedades de este, si bien es cierto que las HEAs pueden contener desde hierro, cobre o aluminio, en este trabajo nos enfocaremos en los 5 elementos que constituyen la aleación de interés: Fe, Cr, Co, Ni, Mn denominada como aleación Cantor, debido al autor que las fabricó una década atrás.



Una de las primeras HEAs reportadas fue la Aleación Cantor, la cual presenta propiedades muy interesantes; al ser deformada plásticamente a temperatura ambiente no existe el nanomaclado. Pero al disminuir la temperatura presenta una resistencia a la fractura por encima de 200 MPa, aún a temperaturas de 77K (-196°C), tales valores superan a otras HEAs de posterior desarrollo, como la aleación $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$. Es por ello que hasta la fecha la aleación Cantor continúa siendo de gran interés para la comunidad científica, buscando desarrollos y modificaciones que permitan mejorar aún más sus propiedades.

En un principio, se creyó que era una aleación cristalizada como una solución sólida FCC monofásica para después descubrir que en ella existen (BCC-Cr) e intermetálicos (NiMn y FeCo) por debajo de 800°C. [11]

En el diagrama Esfuerzo-Deformación de la Figura 3 se muestra cómo es que las HEAs, en específico las variantes de la aleación Cantor, abren un nuevo panorama de propiedades, superando con creces a los aceros martensíticos y aleaciones de aluminio-magnesio.

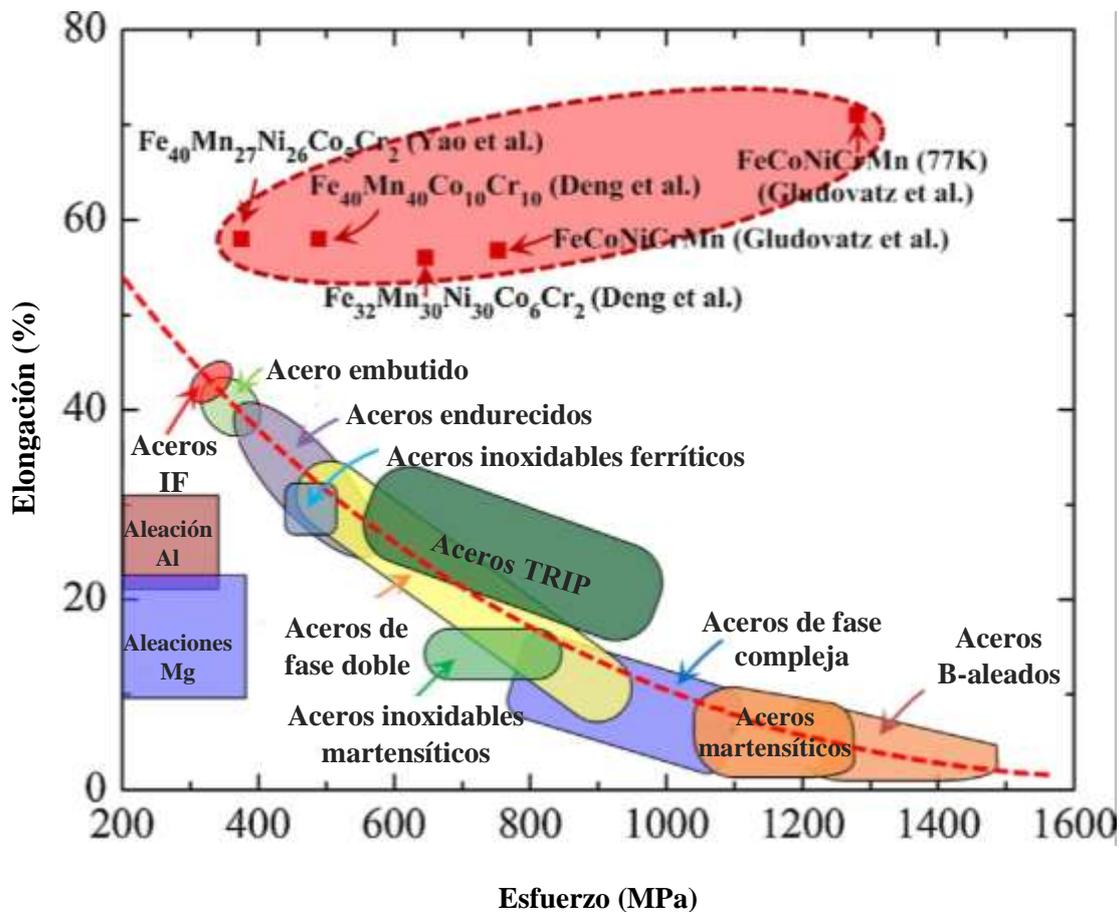


Figura 3. Comparación %Elongación vs Esfuerzo de tensión de la aleación Cantor (y algunas de sus variantes) contra aleaciones convencionales. [2]

Las propiedades antes mencionadas se atribuyen a cada uno de los elementos que componen estas HEAs ya que incluso la cantidad en la que se encuentra cada uno tiene fuertes repercusiones en las características de la aleación; en la aleación Cantor se encuentran Co, Mn y Ni que funcionan como estabilizadores de la estructura FCC mientras que el Cr estabiliza la estructura BCC por lo que se asume que como resultado se obtendrá una aleación que contenga una combinación de ambas estructuras. También el Cr, pero en menor contenido (5% aprox.) aumenta ligeramente la dureza de la aleación debido a la interacción que este elemento tiene con los demás, formando una solución sólida tetragonal. [10]

Debido a su efecto estabilizador, el Co tiende a favorecer la transformación de BCC a FCC lo que disminuye la resistencia a la compresión, pero el Co es un elemento bastante costoso así que se han buscado maneras de sustituirlo por Ni y cuando sea pertinente, aumentando el contenido de Al; tales modificaciones



han dado buenos resultados. [12] También se ha reportado que el Co tiende a formar un sistema binario Co-Fe con estructura BCC.

2.3. Síntesis de las aleaciones de alta entropía

La síntesis o fabricación de aleaciones de alta entropía no se realiza por métodos convencionales o que se puedan obtener grandes cantidades de material, si bien es cierto que el proceso de pulvimetalurgia hace posible obtener piezas de geometrías complicadas, o de diversos tamaños, sigue siendo un método costoso y en ocasiones complicado, para el estudio de estas aleaciones se ha hecho uso, generalmente, de horno de inducción al vacío y horno de arco eléctrico, este último es el método que se usó en el presente trabajo pero primero se abordaran brevemente, algunos otros métodos que se han utilizado para sintetizar las HEAs.

Los procesos para fabricar una aleación de alta entropía son muy diversos y se pueden clasificar en tres:

2.3.1. En estado sólido

- *Aleado mecánico*

Generalmente se usa en la industria de cerámicos y pulvimetalurgia, comienza con molienda para reducir el tamaño de partícula de los metales a utilizar para un posterior mezclado en las proporciones que se deseen, compresión de la pieza y finalmente, pasar a la sinterización la cual “solda” la aleación. Es un método que requiere de equipos muy especializados por lo que resulta costoso comparado con métodos convencionales aunque también es cierto que permite sintetizar aleaciones que podrían resultar problemáticas por otros medios.

2.3.2. En estado gaseoso

La depositación física presenta una variedad de métodos de depositación al vacío utilizados para depositar películas delgadas mediante la condensación de una forma vaporizada del material deseado en varias superficies:



- *La deposición por pulverización catódica con magnetrón.*

Es el método más popular para fabricar películas HEA, está basado en el bombardeo de iones o átomos del gas de pulverización catódica, los átomos pulverizados cerca de las fracciones atómicas del HEA depositado son expulsados del objetivo de pulverización catódica, estos átomos pulverizados se depositan aleatoriamente sobre el sustrato.

- *Deposición física de vapor.*

Un rayo láser de alta potencia de la cámara de vacío golpea fuertemente el objetivo giratorio con las fracciones atómicas requeridas de los HEA.

- *La deposición de capa atómica (ALD).*

Se puede utilizar para controlar eficazmente el crecimiento de la capa atómica y la película del material depositado mediante reacciones superficiales secuenciales que pertenecen a un proceso químico en fase gaseosa.

Para fabricar piezas grandes por esta vía se requiere un gran consumo de energía y tiempo lo que eleva considerablemente los costos de fabricación.

2.3.3. En estado líquido

- *El revestimiento con láser (Lasser Cladding)*

Utiliza un haz concentrado de energía del láser como fuente de calor y puede mantener la zona afectada por el calor del sustrato muy poco profunda al enfocarse en un área muy pequeña. Las HEAs recientemente diseñadas han demostrado un gran potencial en aplicaciones en las que se requiere alta resistencia, alta dureza, alta resistencia al desgaste o resistencia al ablandamiento a altas temperaturas.

- *Horno de Arco eléctrico*

La síntesis de aleaciones de alta entropía por medio de horno de arco eléctrico llamado horno voltaico, se vale de una descarga eléctrica continua que genera luz y calor intensos formando un arco entre dos electrodos en una atmósfera de gas inerte a bajas presiones. La descarga se produce por electrones que van de



un polo a otro y/o por iones positivos que se mueven en sentido opuesto, el impacto genera calor intenso entre los electrodos.

El principio por el cual funcionan tanto hornos de arco industriales como de escala laboratorio consiste en un arco que se forma por ionización del gas, en ese caso Ar, y la creación del plasma permite el paso de la corriente eléctrica. Es posible ionizar el gas debido a:

- La presencia de iones libres
- La creación de iones positivos que se desplazan hacia el cátodo y mantienen su calentamiento.
- La creación de iones negativos que bombardean el ánodo. [13]

Para fines de este trabajo experimental se usó un horno de arco eléctrico compacto tipo MAM-1, Edmund Bühler GmbH como el que se muestra en la Figura 4, el cual tiene una capacidad de fundir hasta 30 g de material (dependiendo de su densidad) distribuidos en 6 lingotes.

Este horno es muy comúnmente utilizado para la fabricación de aleaciones de alta entropía por diversas razones, el procedimiento se realiza al vacío y con atmósfera inerte por lo que se minimiza la aparición de impurezas y óxidos, no es tan costoso como los métodos en estado gaseoso ni la cantidad de aparatos que son requeridos para el aleado mecánico. Si bien es cierto que las probetas obtenidas son bastante pequeñas esto se compensa con la calidad de las mismas.



Figura 4. Horno de Arco Eléctrico Compact Arc Melter MAM-1 Edmund Bühler GmbH.

2.4. Técnicas de caracterización de las HEAs

2.4.1. Microscopia óptica

Existen diversos tipos de microscopios ópticos entre los que destacan los de uso biológico y los metalúrgicos cuya principal diferencia radica en como incide la luz sobre la muestra, en el primero la luz atraviesa la muestra mientras que en el metalúrgico la luz es reflejada por la muestra.

Particularmente, el microscopio usado en metalografía (Figura 5) se caracteriza por poseer un sistema de iluminación por reflexión, una platina móvil y generalmente la probeta se coloca con la cara pulida hacia abajo, este consta de siete partes:

- a. Oculares. Permiten al usuario observar la muestra con los aumentos deseados. Además, incluye un prisma de reflexión y unas lentes dentro del tubo ocular.
- b. Platina y porta-objeto: Sobre esta zona se coloca la muestra para que incida el haz de luz en ella.
- c. Sistema de objetivos: consta de varios lentes, un diafragma de entrada de luz o diafragma de apertura y un diafragma de campo de vista, un



elemento reflejante que hace entrar los rayos de luz en el lente objetivo propiamente dicho (vidrio de caras paralelas, espejo o prisma, según los casos).

- d. El sistema de iluminación: una lámpara y un colimador que concentra los rayos en el sistema objetivo.
- e. Perilla de enfoque: Permite al usuario hacer el enfoque y maniobrar hacer un “mapeo” para encontrar la zona de interés en la muestra.
- f. Soporte: Mantiene en su lugar todas las partes del instrumento a su vez que da estabilidad al mismo.
- g. Sistema fotográfico (no siempre se encuentra) con varios lentes y un espejo de reflexión: tiene un vidrio despulido para proyectar la imagen antes de sacar la fotografía. Luego de enfocar la imagen se sustituye el vidrio despulido por un chasis cargado con una placa fotográfica y se saca la fotografía.

El microscopio metalográfico usado (Figura 5) cuenta con técnicas de iluminación para creación de contraste de campo claro o Bright Field (BF), campo oscuro o Dark Field (DF) y Contraste Diferencial Interferencia o DIC.



Figura 5. Microscopio metalográfico binocular invertido, ZEISS Axio Vert.A1; a) Oculares, b) Platina o porta muestras, c) Sistema de objetivos, d) Sistema de iluminación, e) Perilla de enfoque, f) Soporte. [11]



2.4.2. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Este tipo de microscopios funcionan a partir de un haz de electrones (entre 4 a 200 μm) el cual se genera usando una fuente de electrones, que bien puede ser un filamento de tungsteno, de hexaboruro de lantano o un cátodo de emisión de campo, que, tras pasar por lentes electromagnéticas formados por el paso de corriente, inciden en la superficie de la muestra generando diferentes señales:

- a) Electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés: *Secondary Electrons*): esta es la señal de mayor resolución debido a que en ella se emplea una mayor densidad de electrones, se produce cuando un electrón en el haz primario interactúa con un electrón en los átomos de la muestra, y lo saca de su órbita con cierta cantidad de energía.
- b) Electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés: *BackScattered Electrons*): los electrones usados en esta señal son mucho más energéticos (alrededor de 50eV) y pueden proceder de una mayor profundidad, hasta la superficie de la muestra para retornar al detector. Existe cuando un electrón en el haz primario interactúa con el núcleo del átomo y rebota al electrón primario abandonando las muestras.
- c) Rayos X. Tiene una resolución espacial pobre. Se da debido a que un electrón es arrojado del orbital, el átomo se torna inestable y solo regresa cuando hay otro electrón que se desplace a un orbital menor.

Interpretadas cada una por separado, finalmente se genera una imagen en una pantalla, tal como se observa en la Figura 6.



Figura 6. Microscopio Electrónico de Barrido JCM 6000 plus.



Como se ve en la Figura 7 y la Tabla 1, existen claras diferencias entre el funcionamiento del microscopio óptico y el MEB, primeramente, la forma en que el usuario recibe la imagen de la muestra es por completo diferente, la complejidad de ambos dista mucho y la energía necesaria para su funcionamiento.

*Tabla 1. Diferencia entre Microscopio óptico (MO) y Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) *Esta información se enfocó al ámbito metalográfico [10]*

Microscopio	Resolución (nm)	Aumentos	Preparación de la muestra
Microscopio óptico (MO)	100-200	10X-151500X	Montaje, desbaste grueso, fino, pulimiento y en ocasiones revelado químico
Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	3-4	10X-300000X	Se recubre la muestra con una película conductora, en caso de que la muestra no sea conductora de electricidad, en caso de que la muestra no sea conductora de electricidad

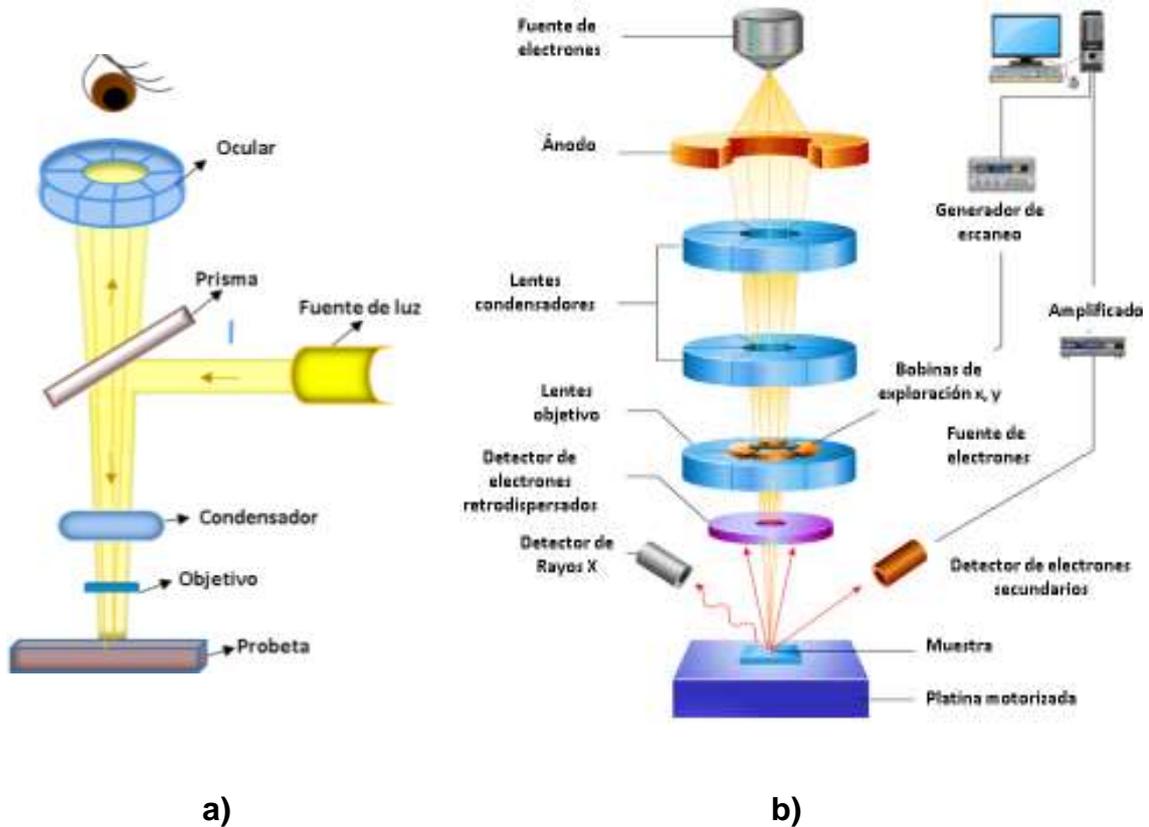


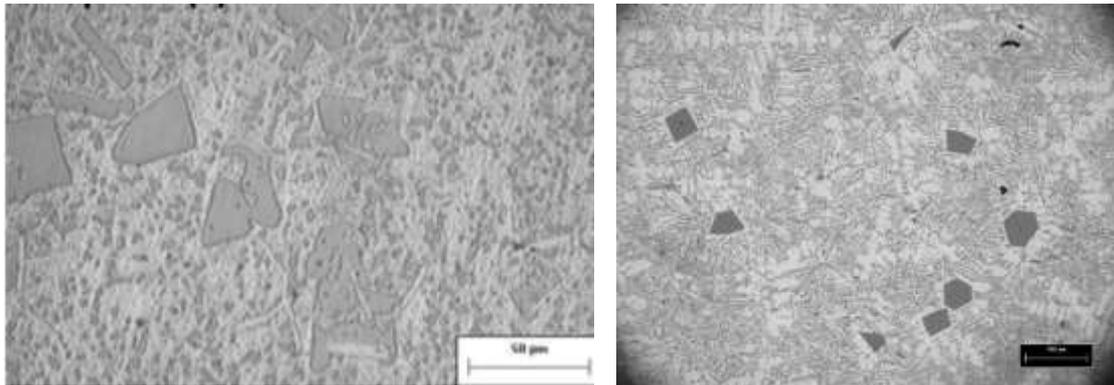
Figura 7. a) Esquema del funcionamiento del microscopio óptico; b) del microscopio electrónico. Observándose la traza de los rayos a través del sistema óptico desde el campo objetivo hasta la imagen final virtual. [14]

En la Figura 8 se aprecian las diferencias entre las micrografías obtenidas a través del microscopio óptico y microscopio electrónico, si bien el MEB no permite ver colores en la imagen, su resolución y capacidad de observar la microestructura de los metales a nivel de micras compensa prácticamente cualquier otro inconveniente, aunque también, un MEB requiere de un sistema mucho más complejo y, por ende, de mantenimiento e incluso mayor adiestramiento para su uso.

En el microscopio óptico se observa una perspectiva menos detallada de cómo es la microestructura de la pieza; por ello es necesario contemplar que se requiere analizar para así elegir el microscopio y la técnica más apta.



En esta imagen en particular, ambas micrografías permiten observar el silicio primario presente en la aleación, pero en el caso de la micrografía obtenida con MEB el rango de tonalidades en la micrografía hace posible identificar al menos 3 fases (negra, gris y clara).



a)

b)

Figura 8. a) Micrografía de una aleación Al-Si obtenida con microscopio óptico; b) Micrografía de una aleación Al-Si obtenida con MEB

2.4.3. Análisis por Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X

La técnica por espectroscopia por dispersión de energía de Rayos X (EDS, por sus siglas en inglés: *Energy-Dispersive-X ray Spectroscopy*), también llamada EDXRS, EDX o XDS es posible cuando se hace incidir un haz de electrones sobre una muestra, debidamente preparada, ocasiona que los electrones incidentes expulsan a algún electrón ya presente en la muestra, este electrón expulsado adquiere el nombre de Electrón Secundario dejando al átomo en un estado ionizado. Tras la pérdida del electrón el átomo busca volver a su estado de equilibrio, esto se logra cuando otro de los electrones de algún orbital externo ocupa el lugar vacante dejando al átomo con un excedente de energía que es expulsada del átomo como un fotón de Rayos X; la energía de los fotones está asociada al peso atómico del átomo del que proviene, por ello es posible diferenciar entre todos los elementos de la tabla periódica y así hacer un análisis cualitativo de los elementos que componen una muestra [15]. Por la naturaleza



de la técnica, generalmente se aplica en el estudio de composición química de inclusiones o pequeñas partículas de material desconocido, análisis de distribución de concentraciones de elementos químicos en una muestra heterogénea ya sea en un punto, línea o área (mapeo) y, en la composición química de películas delgadas depositadas sobre un sustrato.

Un ejemplo de los resultados obtenidos por la técnica EDS se muestra en la Figura 9, en la cual se aprecia cómo es que tal técnica permite corroborar que se haya formado una solución sólida con los cinco elementos bien distribuidos en toda la matriz de la aleación, obteniendo un análisis cualitativo.

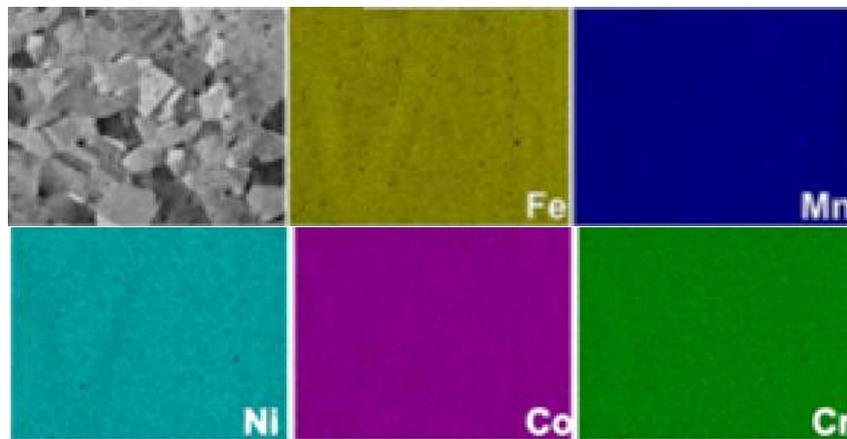


Figura 9. Microestructura homogeneizada y distribución elemental de la aleación FeCrNiCoMn en estado sin deformación mapeo por EDS de la misma área para los cinco elementos que componen la aleación [16].

2.4.4. Caracterización mecánica

Cuando un material se selecciona para un componente es necesario considerar las condiciones a las cuales estará sometido dicho componente: atmósfera, esfuerzos, presión, cargas etc., tanto en condiciones de servicio como durante el procesamiento del mismo.

Por ello se entiende que el comportamiento mecánico de un material refleja la relación entre la fuerza aplicada y la respuesta del material, es decir su deformación; algunas de las propiedades mecánicas más importantes son la resistencia, la dureza y la ductilidad.



Las propiedades mecánicas de los materiales se determinan realizando ensayos cuidadosos de laboratorio que reproducen las condiciones de servicio hasta donde sea posible, considerando factores como: carga aplicada, duración, así como las condiciones del medio. La carga puede ser una tracción, compresión o cizalladura, y su magnitud puede ser constante con el tiempo o bien fluctuar continuamente; además, la temperatura es un factor de vital importancia en la mayoría de los materiales. [17]

2.4.4.1. Ensayo de dureza

La prueba de dureza mide la resistencia a la penetración de la superficie de un material por un objeto duro, puede entenderse también como la resistencia a la indentación. Se ha diseñado una cantidad de pruebas de dureza, pero las más comúnmente usadas son la prueba de Rockwell y la prueba de Brinell. Algunos ensayos comunes y sus aplicaciones se ejemplifican en la Tabla 2.

Tabla 2. Comparación de las pruebas de dureza más comunes [18]

Prueba	Penetrador	Carga [kg]	Aplicación
De Brinell	Esfera de 10 mm	3000	Hierro colado y acero
De Brinell	Esfera de 10 mm	500	Aleaciones no ferrosas
De Rockwell A	Cono	60	Materiales muy duros
De Rockwell B	Esfera de 1/16 pulgada	100	Latón, acero de baja resistencia
De Rockwell C	Cono	150	Acero de alta resistencia
De Rockwell D	Cono	100	Acero de alta resistencia
De Rockwell E	Esfera de 1/8 de pulgada	100	Materiales muy blandos
De Rockwell F	Esfera de 1/16 pulgada	60	Aluminio, materiales blandos
De Vickers	Pirámide cuadrada de diamante	10	Todos los materiales
De Knoop	Pirámide alargada de diamante	0.5	Todos los materiales

En la prueba Vickers (HV) un penetrador de diamante muy pequeño y de geometría piramidal es forzado en la superficie de la muestra. Las cargas aplicadas son mucho menores que en las técnicas descritas anteriormente,



comprendidas entre 1 y 1000g. La marca de forma rómbica resultante se observa al microscopio y se miden las diagonales. Para este trabajo se usó un durómetro como el mostrado en la Figura 10, el cual realiza la medición y promedio de las diagonales que son dejadas por el indentador en automático (Figura 11), convirtiendo posteriormente en un valor de dureza; la superficie de la muestra debe ser preparada cuidadosamente con desbaste y pulido. [17]



Figura 10. Durómetro HMV-2 Shimidzu

El penetrador de diamante deja una marca en forma de rombo de la cual se mide las diagonales (los vértices no consecutivos, como se muestra en la Figura 11 b)) para calcular un promedio y el valor de la dureza del material.



a)



b)

Figura 11. a) Esquema de indentador para ensayo Vickers, b) ejemplo de huella que en indentador deja en el material. [16]



Las aleaciones de alta entropía presentan un amplio intervalo de propiedades mecánicas y la dureza no es la excepción, en el caso de las aleaciones de la familia Cantor se pueden encontrar los valores expresados en la Figura 12. Las HEAs son aleaciones muy dependientes del método por el cual fueron obtenidas, en la Figura 12 se observa el intervalo de durezas que es posible obtener para las 20 HEAs más estudiadas, el grupo que nos compete en este trabajo (barra 13 en la Figura 12) presenta un intervalo de durezas pequeño, por debajo de 200 HV, en comparación con las otras aleaciones. Al agregar más elementos a una aleación es posible aumentar su rango de durezas, es por lo que, si a la aleación Cantor se le agrega Al o V, (barras 1 y 2 en la Figura 12) el intervalo de durezas incrementa considerablemente.

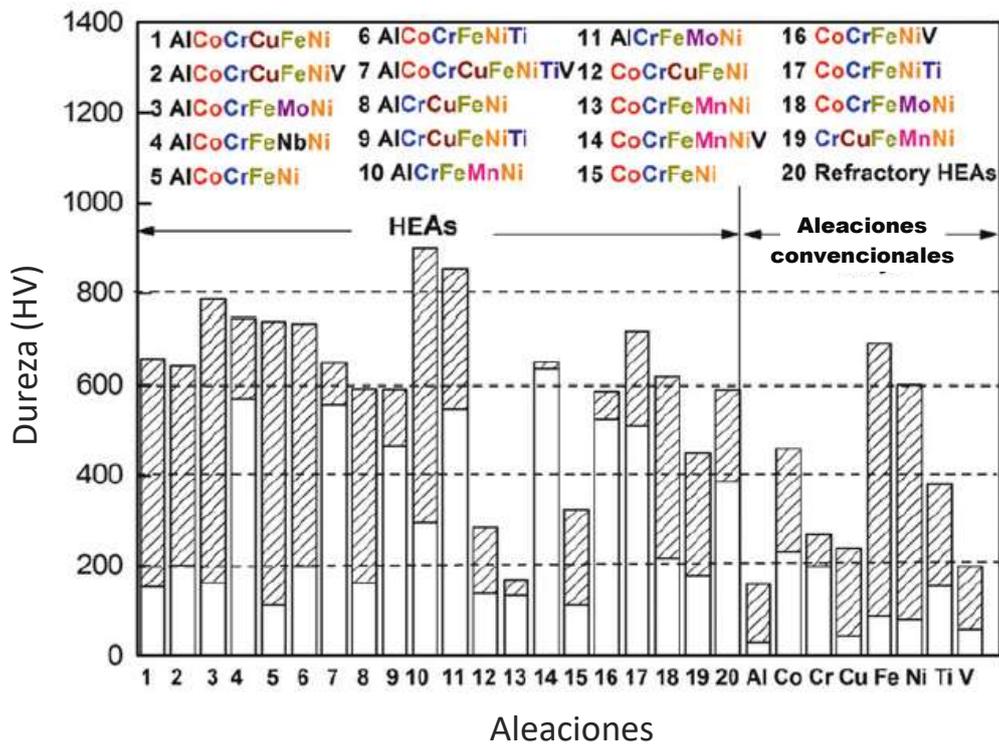


Figura 12. Intervalos de valores de dureza (zona rayada) de más de 20 HEAs homogenizadas comparados con aleaciones convencionales, base Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Ti. [2, 16]



Capítulo 3

Metodología de trabajo

El desarrollo experimental o metodología de trabajo se sintetiza en el diagrama de flujo mostrado en la Figura 13.

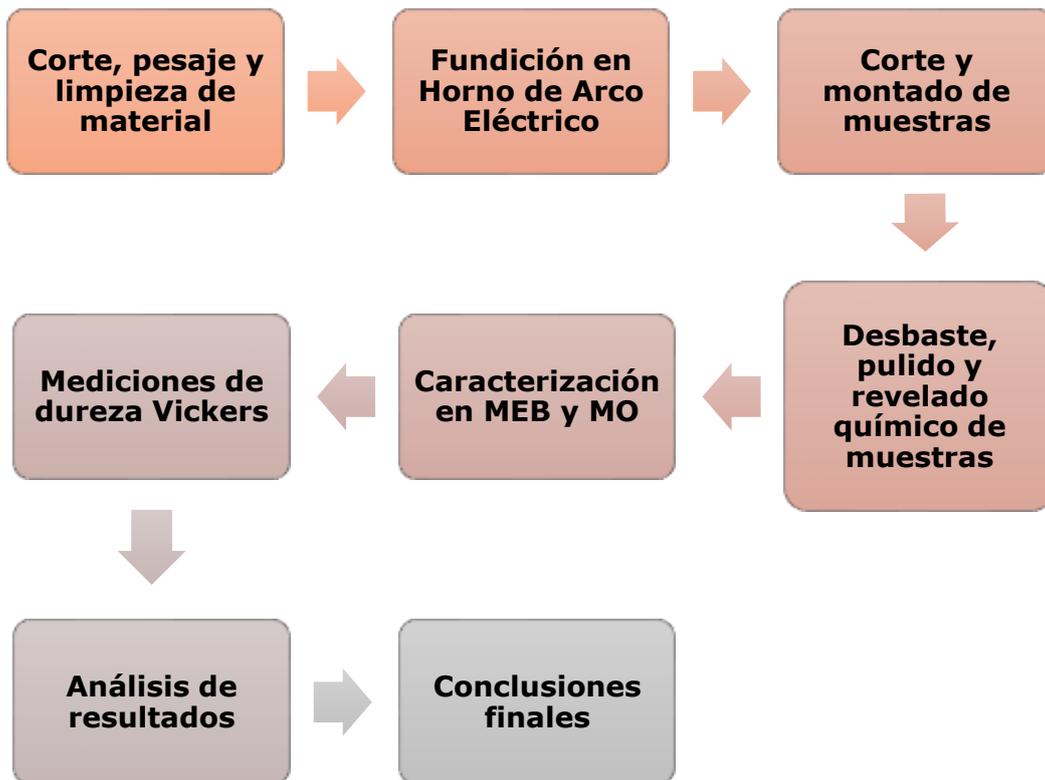


Figura 13. Diagrama de flujo del procedimiento experimental realizado.

3.1. Pesaje y limpieza de material

El procedimiento llevado a cabo para pesar y limpiar el material, previo a su fundición, se sintetiza en los siguientes puntos:

- Se usan metales con pureza superior a 99.9%, cortados en secciones pequeñas y cuyo tamaño debe ser adecuado para introducirse en el plato de cobre del horno mostrado en la Figura 14c.
- En una balanza analítica METTLER Toledo New Classic MS se pesan los 5 metales (Tabla 3).



Tabla 3. Masas promedio medidas para cada uno de los botones fundidos.

Metal	Fe	Ni	Cr	Co	Mn
Masa [g]	0.992	1.07	0.926	1.051	0.993

- Se lijan los metales con la finalidad de eliminar todo el óxido superficial y se vuelven a pesar para corroborar el peso.
- Se limpian los metales con acetona en un baño ultrasónico por ~10 minutos y secan perfectamente con flujo de aire caliente.

3.2. Vacío y fundición

Cuando el material es limpiado para su fundición, se realiza el procedimiento de preparación del horno y posterior fusión de los metales. Lo anterior se realiza por medio de los siguientes pasos:

- Se introducen los metales en cada uno de los orificios para su fundición. En la parte central del plato se coloca un lingote de Ti, el cual absorberá la cantidad de oxígeno remanente en la cámara de fusión formando una solución sólida.
- Una vez cerrado el horno, se enciende la bomba mecánica (Figura 14 d) con la finalidad de realizar vacío dentro de la cámara. Después de 30 minutos se realiza la purga de la cámara llenando con gas argón y volviendo hacer vacío por otros 30 minutos. Dicho procedimiento se realiza mínimo dos ocasiones más para asegurar un ambiente inerte dentro de la cámara. Lo anterior hasta obtener una presión aproximada a 7.4×10^{-3} hPa.
- Cuando la presión de la cámara esta $\sim 7.4 \times 10^{-3}$ hPa, se cierra la válvula de vacío y se inyecta gas Argón para comenzar el proceso de fusión. Se funde primero el lingote de Ti con una corriente de alrededor de 50-75 A. Si al solidificar este se torna oscuro se entiende que la atmósfera dentro del horno aún contiene oxígeno y no es adecuada para el procedimiento



(en este caso se recomienda detener el procedimiento y realizar otra purga).

- En caso de que el Ti se mantenga brillante se procede a fundir los metales para formar los botones finales. El procedimiento de fusión se realiza mínimo tres veces habiendo volteado la muestra para garantizar la homogeneización en la composición.

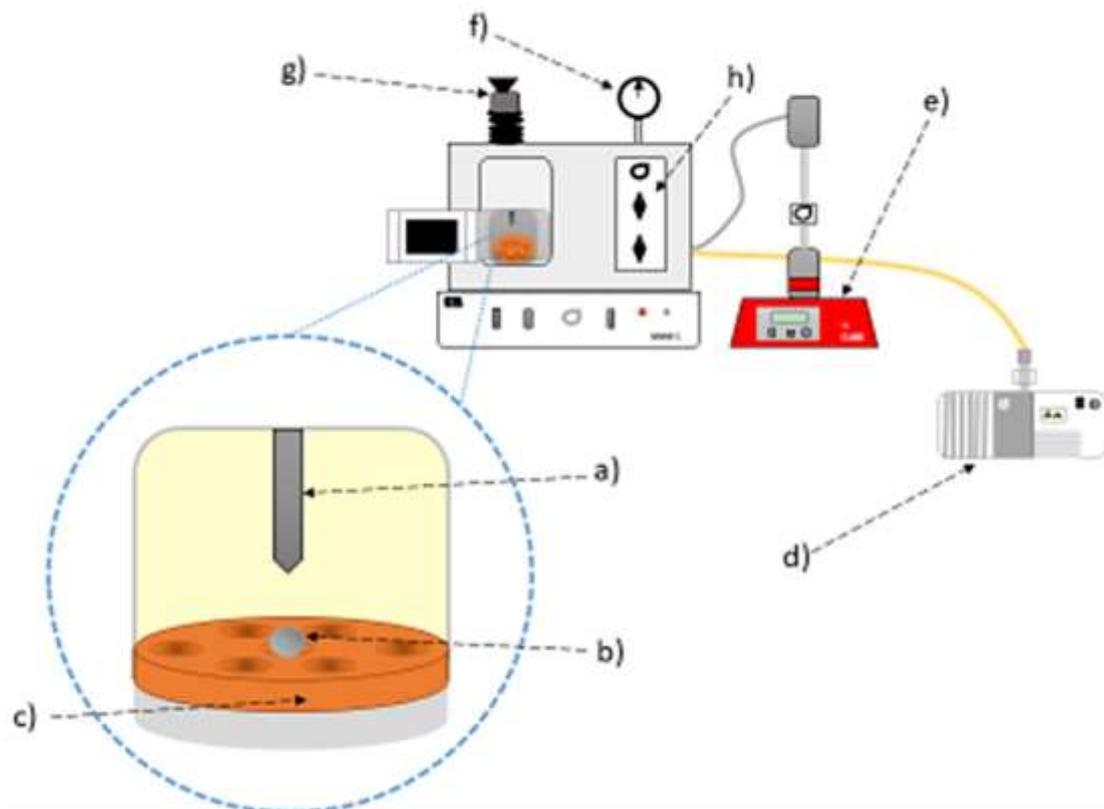


Figura 14. Esquema del Horno de Arco Eléctrico Compact Arc Melter MAM-1, Bühler. a) Electrodo de tungsteno, b) Titanio, c) Plato de cobre enfriado con agua, d) Bomba de vacío, e) Bomba de vacío para técnica por succión, f) Manómetro, g) Palanquilla, h) perilla de Ar.

3.3. Montado de pieza y análisis metalográfico

Una vez obtenidas las muestras en el horno de arco eléctrico se realizan técnicas de preparación metalográfica por medio de los siguientes pasos:



- Las probetas obtenidas se cortan por la mitad con una cortadora *BUEHLER Isomet 1000 Precision Saw* con disco de diamánte con Nitruro de Boro.
- Una vez cortados los botones se montan en baquelita quedando expuesta la sección transversal para su preparación metalográfica. Todas las muestras son perfectamente marcadas para su identificación.
- El desbaste se realiza con lijas de SiC (carburo de silicio) de granulometrías 120, 340, 400, 800, 1500 y 2000 en esa secuencia. El pulido se realiza con un paño y alúmina de 1 y 0.05 micras. Hasta llevar la probeta "a espejo" como se muestra en la Figura 15.



Figura 15. Botón de aleación Cantor obtenido por Horno de arco eléctrico cortado a la mitad, montado en baquelita y pulido "a espejo".

3.4. Caracterización por microscopía

El revelado químico fue realizado con Vilella (1 g de Ac. Pítrico, 5 ml de Ac. Clorhídrico y 100 ml de Etanol) para todas las muestras, pero dependiendo del tipo microscopio con el que serían observadas, la duración del revelado varía. Las que serían observadas en MEB fueron reveladas químicamente durante 3 y 20 minutos, mientras que las destinadas a observación en MO se atacaron 5 y 15 minutos; estos intervalos se eligieron debido a que un ataque de poca duración permite observar partículas dentro de la microestructura mientras que



uno de mayor duración permite apreciar más claramente la microestructura de la aleación.

Para el MO se usaron:

- Las piezas pulidas se observan con un microscopio ZEISS Axio Vert.A1 y el *software* DinoCapture 2.0.
- Primeramente, se hizo una observación rápida por toda la superficie de la muestra para después seleccionar una zona específica de la misma.
- Se tomaron micrografías, en aumentos 50x, 200x y 500x. Para cada zona y aumentos se usaron los contrastes de campo claro (BF) y campo oscuro (DF).

Mientras que para el MEB primeramente se colocaron las piezas, una por una, sobre la platina (la cual no tiene movimiento por sí sola) utilizando un voltaje de 15 kV para adquirir las micrografías por electrones secundarios y retrodispersados y para el análisis EDS a una distancia de trabajo (WD) de 19mm.

3.5. Medición de dureza Vickers

La medición de dureza se realizó con un Durómetro HMV-2 Shimidzu para ensayos de dureza con una carga 980.7 mN HV0.1, carga durante 15 segundos.

Primero se desbastaron las probetas a medir de manera que fueran plano-paralelas, como se observa en la Figura 16, esto se hace para asegurar que la probeta tiene una base estable sobre la cual aplicar el esfuerzo y así evitar errores durante la medición de dureza o posibles daños al equipo utilizado.

Las muestras se desbastaron de ambos lados hasta lija de granulometría 600 para después pulir a espejo la superficie sobre la cual se tomaron las 5 mediciones en cada una de las probetas y obtener el valor de dureza.

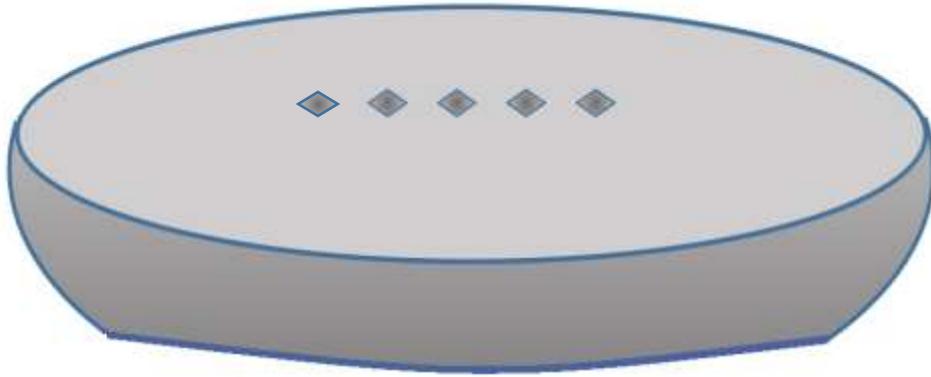


Figura 16. Probeta de aleación FeCrCoNiMn para ensayo de dureza Vickers.



Capítulo 4

Resultados y discusión

Las probetas obtenidas con el horno de arco eléctrico tienen una forma regular semejante a la de una esfera aplanada de los hemisferios, como un botón (mostrado en la Figura 17), son probetas homogéneas con algunas irregularidades en el exterior que se atribuyen a impurezas que los elementos usados para la fabricación de la aleación aún contenían a pesar de que se usaron metales de una pureza superior al 99%.



Figura 17. Botón obtenido por síntesis con horno de arco eléctrico de aleación Cantor a) vista superior, b) vista lateral.

La Figura 18 (micrografía tomada con microscopio óptico, contraste campo claro y revelado químico de 15 minutos), exhibe un panorama general de la microestructura de la aleación sintetizada siendo ésta claramente dendrítica debido a que se trata de una aleación *obtenida en estado de colada*. Se observa que tales dendritas se encuentran orientadas en una misma dirección, tal fenómeno ocasionado por el enfriamiento al que son sometidos los lingotes tras su síntesis en el horno de arco eléctrico; un plato de cobre sobre el que son fundidas las muestras es enfriado por una corriente de agua, provocando que la solidificación comience desde la parte inferior del lingote, delimitando así, el



crecimiento y orientación de dendritas, mientras que el tamaño de las mismas se atribuye al enfriamiento en no-equilibrio en el proceso de solidificación. Para que suceda el crecimiento de dendritas es necesario que en la aleación haya un gradiente de temperatura negativo, es decir, que el calor de la aleación sea extraído por el metal líquido. A pesar de que las dendritas que se observan en la micrografía presentan tamaños muy diferentes, es posible observar que el espaciado dendrítico secundario es considerablemente pequeño, tal fenómeno se adjudica a las condiciones de enfriamiento de la pieza, un corto tiempo de solidificación y una alta velocidad de enfriamiento [20]. La formación de dendritas provoca segregación de los elementos involucrados en la aleación, los espacios interdendríticos se hacen mayores con el aumento de la velocidad de enfriamiento, dando cabida a una u otra fase que llena los espacios interdendríticos y que será más rica en el elemento que tenga menor punto de fusión los cuales serían manganeso y níquel.

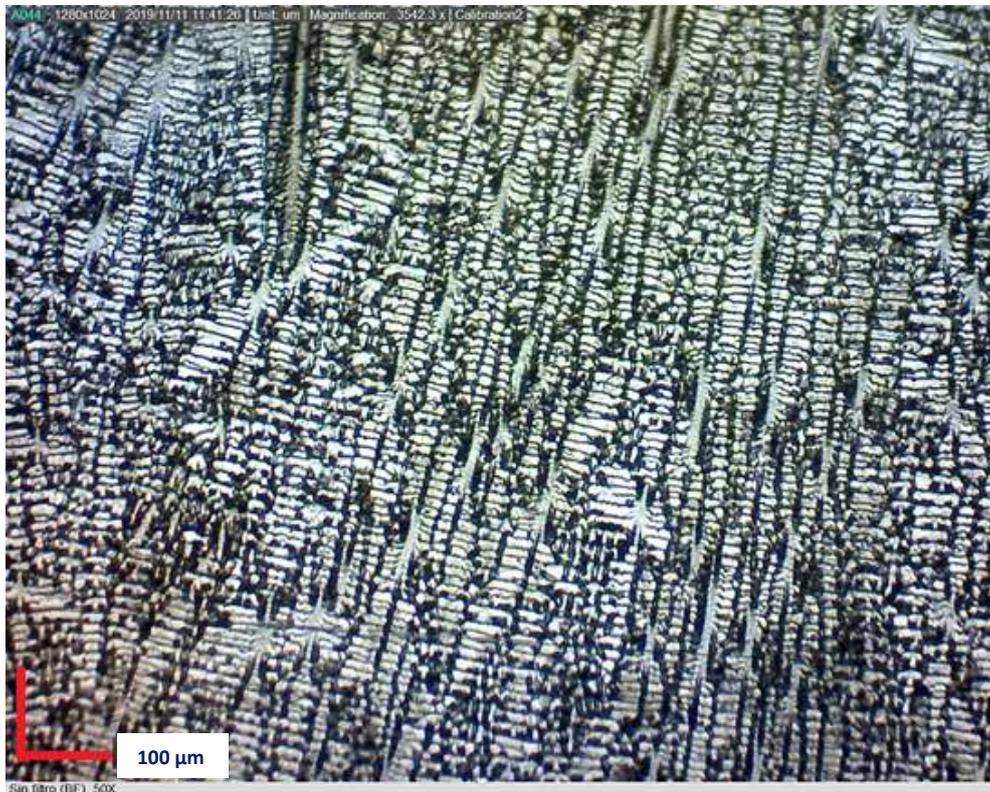


Figura 18. Micrografía de aleación tomada con MO-BF 50x. Revelado químico de 15 minutos.



Diversos autores han señalado que la solidificación de la aleación Cantor es semejante a la de una aleación binaria, es por lo que la formación de dendritas se explica de la siguiente forma [21]:

Una microestructura dendrítica se asocia a un gradiente de temperatura negativo como el mostrado en la Figura 19 a), en el que el calor latente se conduce a través de las fases sólida y líquida ocasionando que la pérdida de calor no esté controlada, provocando que la interfase se vuelva inestable (Figura 19 b) y propiciando el crecimiento de brazos dendríticos como en la Figura 19 c); estos avanzan hacia el líquido que está subenfriado, permitiendo que el crecimiento continúe sin disolver la punta de la dendrita que se está formando, dejando a su paso espacios interdendríticos, y es ahí, donde sucede la última parte de la solidificación. La segregación ocasiona que se alojen los elementos de menor punto de fusión en los espacios interdendríticos, en el caso de la aleación Cantor serían en Mn y Ni ($1244\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1455°C respectivamente), ocasionando una diferencia de composiciones entre dendritas y espacios interdendríticos [22].

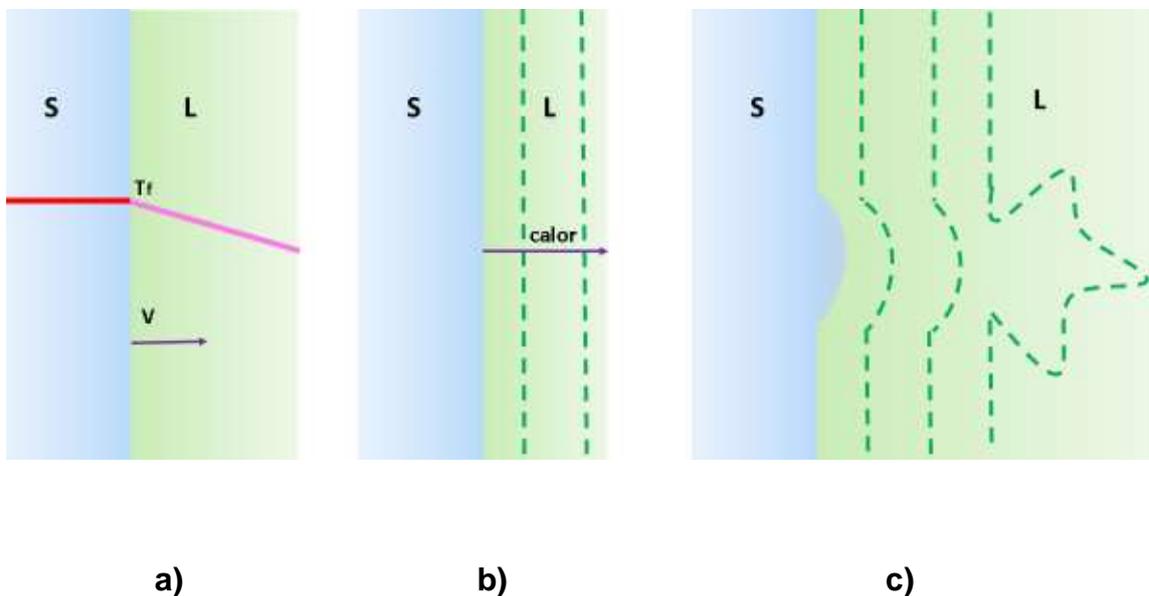


Figura 19. Esquema de la solidificación de una estructura dendrítica a) Gradiente negativo de temperatura b) Interfaz de solidificación c) crecimiento dendrítico [19].

La figura 20 es una micrografía obtenida por medio de microscopía óptica con un contraste de campo oscuro con revelado químico de 15 minutos. En ella se



aprecian los granos columnares dendríticos perfectamente delimitados debido al contraste utilizado. Se observan también, a diferencia de la Figura 18, puntos brillantes dentro de los espacios interdendríticos indicando la formación de precipitados en ellos, resultado de la segregación en el proceso de solidificación. Tanto la Figura 18 como la 20 exhiben que las dendritas de la microestructura no son idénticas entre sí, varían en tamaño y grosor. En la Figura 20 se aprecia que los granos columnares también presentan grandes diferencias de tamaño, esta característica se atribuye a uno de los principales inconvenientes de usar un Horno de Arco Eléctrico, la incapacidad de controlar el proceso de solidificación.



Figura 20. Micrografía MO-DF 50x. Revelado químico de 15 minutos.

En los primeros años de estudio de la aleación Cantor, se reportó que presentaba una única fase que era una solución sólida desordenada con los 5 elementos que la conforman bien distribuidos por toda la microestructura en fase FCC. Experimentos han demostrado que la aleación tiende a presentar precipitados a lo largo de toda su microestructura, además de que dichos precipitados son más



ricos en cromo y en manganeso que en los elementos restantes de la aleación. Al realizarse estudios posteriores, se descubrió que las aleaciones que no contienen Mn, es decir, una aleación cuaternaria de Cr, Fe, Ni, Co no presenta tales partículas porque lo que la presencia de los mismos se ha adjudicado al contenido de manganeso [24, 25, 26, 27].

En la figura 21, se observa una microestructura de la aleación a mayores aumentos en donde el tipo de contraste usado hace más evidente la existencia y forma de los diferentes granos, pudiéndose percibir mejor el límite de grano, como se muestra en el ovalo blanco. Otra característica que se puede observar con más claridad son los precipitados formados dentro de los espacios interdendríticos, algunos de ellos marcados con las flechas blancas.

Para que se forme una aleación es necesario que los elementos presentes en ella difundan a través de la matriz de la misma, la capacidad para difundir de los elementos se ve afectada por varios factores, entre ellos la matriz en la que se encuentren, pero en las HEAs la difusión se ve muy afectada por el hecho de que, al ser una aleación multicomponente en proporciones prácticamente iguales, las vacancias presentes en la misma se ven “competidas” por los múltiples elementos que en ella coexisten además de la naturaleza química los átomos presentes [5]. En las HEAs existe una difusión lenta ocasionada por diversos factores en donde las características de cada átomo repercuten en la capacidad de cada elemento para difundir, en el caso de la aleación Cantor los elementos con menor coeficiente de difusión son el Cr y el Mn tienden a formar partículas dentro de la matriz de la aleación [27].

Otra de las condiciones en las que se tienen que dar para que un elemento difunda o no es el hecho de superar la energía de activación (Q), obtenida de la ecuación de Arrhenius; por un lado se ha comprobado que el Ni segrega en los espacios interdendríticos, lo que se adjudica a su punto de fusión bajo pero también se ve perjudicada su capacidad de difundir dentro de la aleación debido a que tiene la energía de activación más alta de los elementos que forman la aleación sintetizada, de 317.5 kJ/mol (Tabla 4) por ello el crecimiento de grano se ve limitado por este elemento; mientras que el Cr y Mn tienen energías de



activación pequeñas en comparación con los elementos restantes logrando así que estos elementos sean los que difundan más [28].

Es de esperarse que las partículas observables en esta micrografía se formen de Cr y Mn principalmente, debido a sus bajas energías de activación y a que los coeficientes de difusión de estos elementos en una matriz FeCrCoNiMn son parecidos, con una diferencia menor a $0.6 \text{ m}^2/\text{s}$, como se muestra en la Tabla 4.

De esto se puede concluir que en el caso de las HEAs la energía de activación resulta más relevante que el propio coeficiente de difusión puesto que, a pesar de que el Ni tiene el coeficiente de difusión más alto, el Cr y Mn forman precipitados en la zona interdendrítica.



Figura 21. Micrografía MO-DF-500x

Tabla 4. Coeficientes de difusión de Fe, Cr, Co, Ni y Mn en una matriz de FeCrCoNiMn. [28]

Elemento	Fe	Cr	Co	Ni	Mn
$D_0 \times 10^{-4}$ [m ² /s]	15.1	5.59	9.36	19.7	5.01
Q [kJ/mol]	309.6	292.9	306.9	317.5	288.4



La micrografía presentada en la Figura 22 es muy semejante a la reportada en la literatura [29], donde la similitud radica en que ambas microestructuras cuentan con dendritas direccionadas y de tamaños semejantes, presentan porosidades que bien pueden deberse a la propia evaporación del Mn durante el proceso de fundición; al ser un procedimiento que se realizó al vacío y en una atmosfera con gas inerte, estas porosidades se ven seriamente disminuidas en cuanto a su tamaño y cantidad.

A pesar de que las figuras 20 y 21 se encuentran a aumentos iguales, el hecho es que esta última micrografía sea tomada con un MEB permite apreciar detalles que en un microscopio óptico no son observables; tal es el caso de los porosidades presentes que se observan como agujeros negros señalados en círculos blancos las cuales se pueden atribuir a que durante el proceso de solidificación se dio la evaporación de Mn. El manganeso tiene presión de vapor de 13.45 kPa a 1808°C, valor que es diez veces más grande que el siguiente más alto, Cr con 1.32kPa. La presión de vapor se entiende como el valor de presión al que el vapor o gas de una sustancia se encuentra en equilibrio con la misma sustancia en estado líquido o sólido en un medio cerrado [30], en este caso el manganeso tiende a evaporarse mucho más fácilmente que cualquiera de los otros elementos y por ello, cuando comienza la solidificación pequeñas cantidades de Mn en forma de gas pueden quedar atrapadas dentro de la aleación formando así porosidades que resultan perjudiciales para las propiedades mecánicas del material; de igual forma la entalpía de vaporización del Mn de 226kJ/mol (Tabla 7, Anexos) es más de 100kJ/mol más pequeña que las de los otros elementos de la aleación, esto también favorece que el manganeso se evapore, ya que la energía necesaria para que esto suceda es considerablemente menor a la que se requiere para que se evaporen los cuatro elementos restantes. También están señaladas partículas dentro de círculos amarillos en la Figura 22 las cuales parecen ser las mismas que se observan en las Figuras 20 y 21 (señaladas con flechas blancas en la Figura 21) pero esta vez no resaltan tanto como sí lo hacen en las micrografías del microscopio óptico.

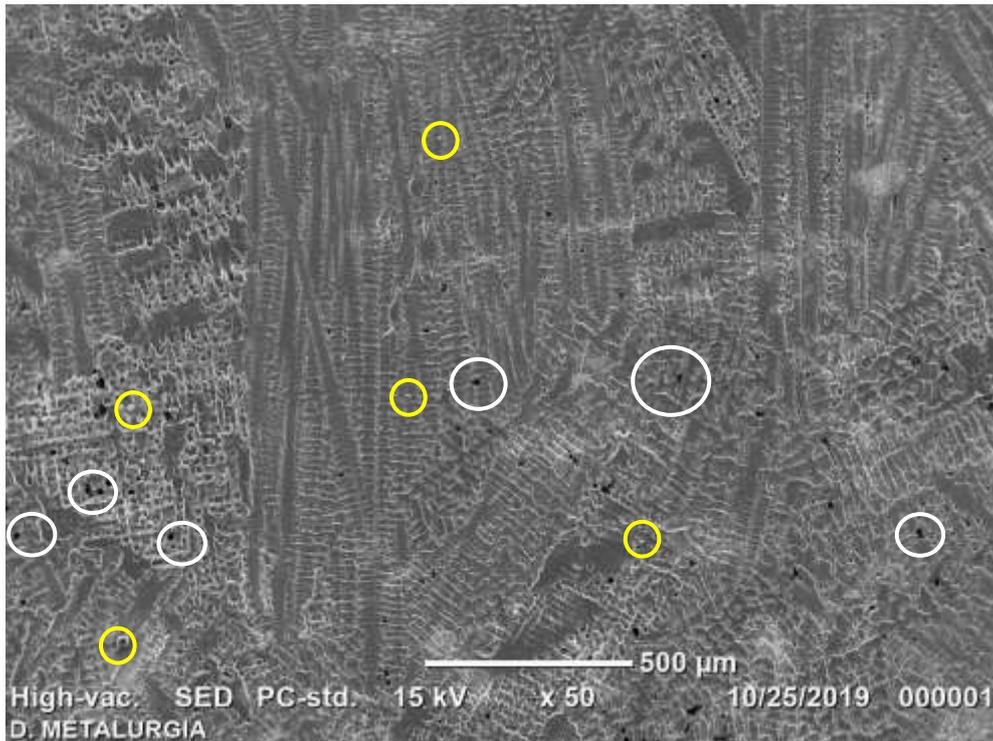
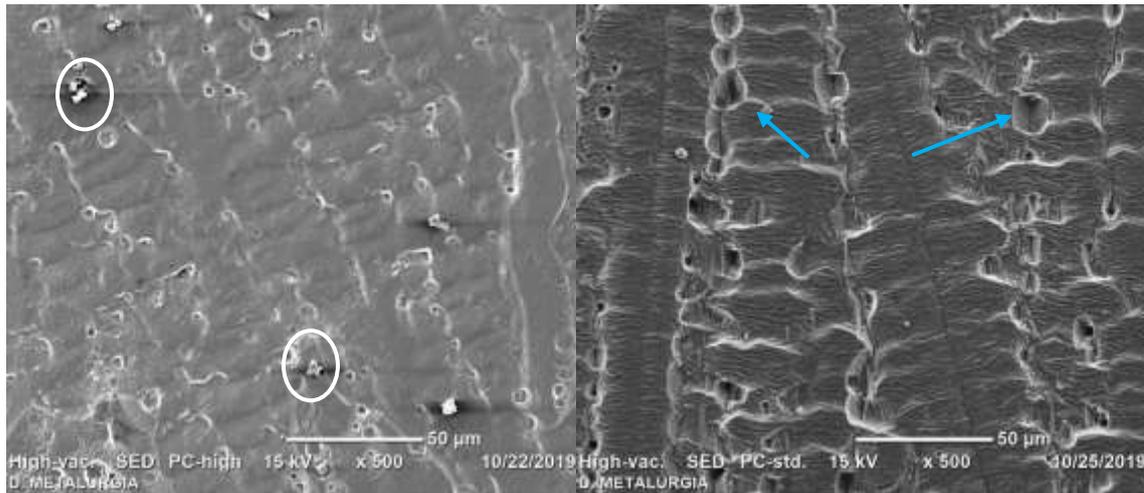


Figura 22. Micrografía tomada con MEB-SE 50x. Revelado químico de 20 minutos.

La Figura 23 consta de dos micrografías con una duración de revelado químico diferente, una micrografía de una muestra atacada químicamente con Vilella durante 3 minutos (Figura 23a) y otra atacada durante 20 minutos (Figura 23b). La diferencia de tiempos de revelados permite observar varias particularidades de la aleación, en primera instancia la micrografía con menor tiempo de revelado no permite observar de forma clara la presencia de las dendritas, pero sí los precipitados en los sitios interdendríticos principalmente, señaladas con círculos amarillos en la Figura 22. Por otro lado, en la Figura b), puede percibirse la microestructura dendrítica. El tiempo de revelado más alto (20 minutos) dan lugar a la remoción de los precipitados situados previamente en los espacios interdendríticos durante el proceso de solidificación de la aleación FeCrCoNiMn; los espacios dejados por el desprendimiento de dichas partículas están señalados con flechas azules.



a) *Micrografía tomada con MEB 500x de una aleación FeCrCoNiMn (a) con revelado químico de 3 minutos y (b) con revelado químico de 20 minutos.*

La Figura 24 fue obtenida con MEB y electrones retrodispersados, técnica que permite diferenciar cualitativamente las fases presentes en la aleación, de acuerdo a la escala de grises que se observen. En esta micrografía se observa un tono gris claro uniforme en toda la muestra, indicando que todas las zonas que presentan esta tonalidad están formadas por la misma fase que es la más pesada dentro de la aleación; solo hay un cambio a una tonalidad más oscura en los precipitados y debido a su tonalidad un poco más oscura se entiende que estos precipitados son más ligeros que la matriz de la aleación.

Tales precipitados pueden ser observados tanto con el MEB (Figura 24) como con el MO (Figura 21), sin embargo, esta micrografía permite apreciar que el MEB es capaz de hacer análisis más completos de las aleaciones estudiadas, una identificación más precisa de las fases dentro de la aleación además de una mayor resolución aunque esto no demerita las capacidades del MO. Si bien es cierto que el MEB permite realizar análisis de composición, el MO nos permite hacer un primer acercamiento a la aleación en cuestión de forma mucho más práctica y sencilla. Brindando un panorama general de la probeta observada y permitiendo conocer las anomalías que sea pertinente analizar, ya sea con el MO o el MEB y todas las herramientas asociadas a este último.

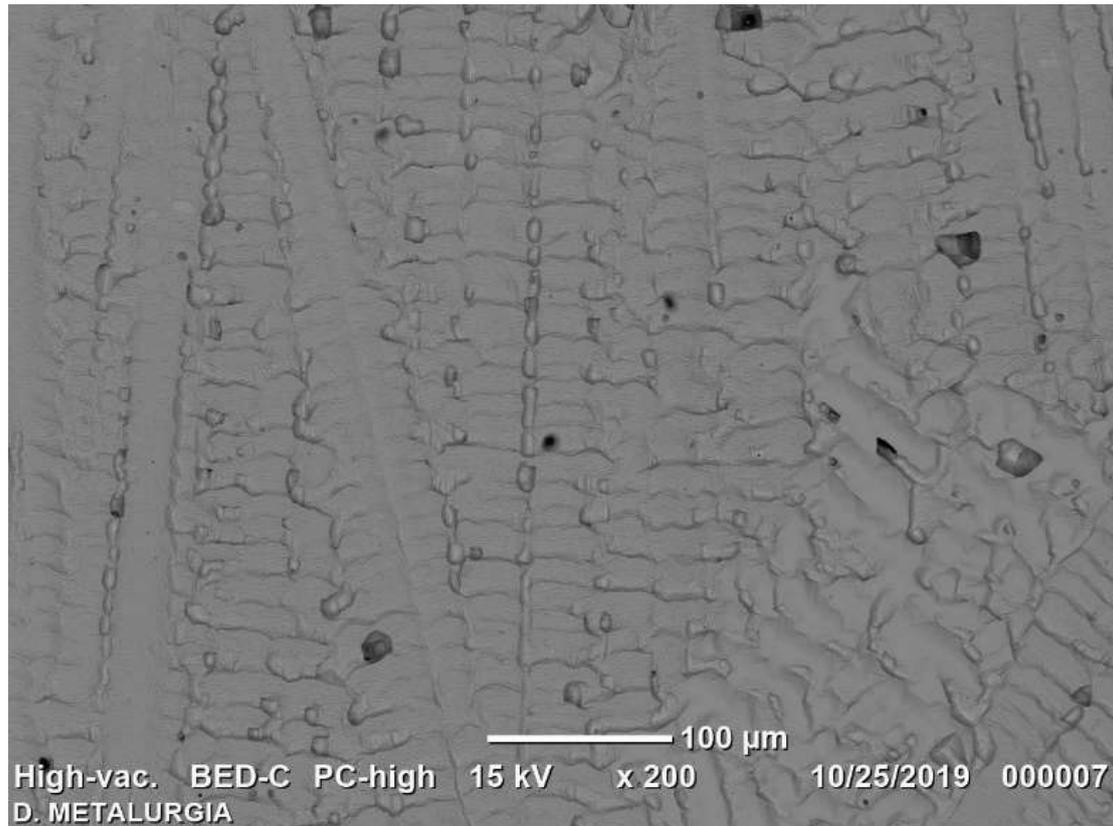


Figura 24. Micrografía tomada con MEB y electrones retrodispersados a 200X y con revelado químico de 20 minutos

Debido a que el revelado químico de las muestras por un tiempo de 3 minutos mantiene a los precipitados dentro de la microestructura, se eligió una de estas muestras para realizar un análisis químico cualitativo por medio de un mapeo por MEB-EDS (Figura 25). En dicho mapeo (realizado en la zona mostrada en la micrografía de la Figura 25 a), se observan los colores indicativos de cada elemento analizado: b) Níquel, c) Cromo, d) Manganeso, e) Hierro y f) Cobalto. Una zona negra indica la ausencia de los elementos que están siendo analizados.

Al observar los colores del análisis se concluye que la matriz de la pieza está formada por los 5 elementos (Fe, Cr, Co, Ni y Mn) los cuales se encuentran bien distribuidos a lo largo de la matriz de la muestra, por ende, se logró la formación de una solución sólida que contiene los 5 elementos.

Teóricamente las HEAs formadas por elementos de transición tienden a ser soluciones sólidas desordenadas y no compuestos intermetálicos ordenados.



Sin embargo, también se ha observado que cuando la aleación contiene dichos metales, como es el caso de la aleación Cantor, la entalpía de mezcla de la aleación será muy negativa, el efecto de la entropía es muy pequeño y la composición de fase será más compleja; los resultados experimentales confirman que es fácil obtener una aleación formada por una solución sólida con los elementos Fe, Cr, Co, Ni y Mn.

Por otro lado, se observa que las partículas, resaltadas en los círculos blancos, están coloreadas principalmente por rojo y verde, además de estar distribuidos en toda el área analizada, esto indica que las partículas están compuestas de Cr y Mn.

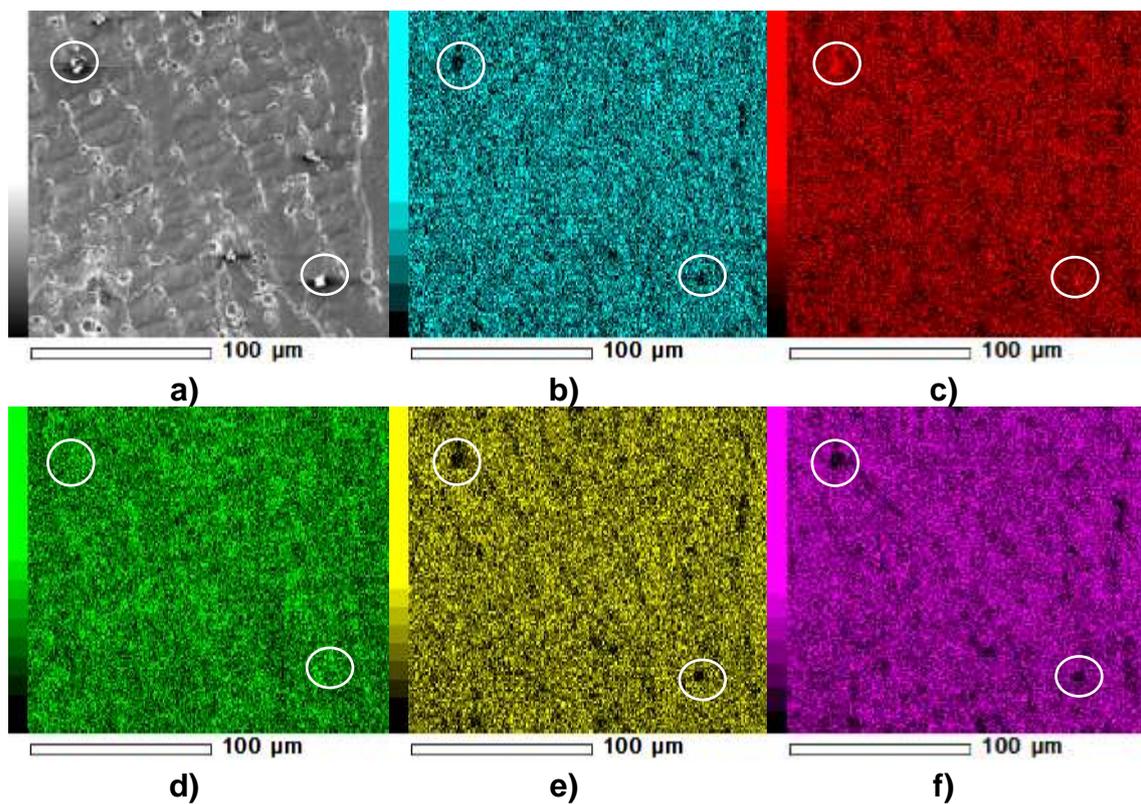


Figura 25. Mapeo EDS de la misma área para los elementos que componen la aleación FeCrCoNiMn. a) Micrografía 500x, b) Níquel, c) Cromo, d) Manganeso, e) Hierro y f) Cobalto.



Las HEAs formadas por los elementos de transición: Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti y V conforman aproximadamente el 80% de las HEAs sintetizadas, es interesante notar que los cinco elementos que conforman la aleación Cantor se encuentran presentes en esta lista, tomando en cuenta que esta aleación fue la primera reportada en su tipo, además de convertirse en el prototipo de aleación de alta entropía monofásica solución sólida (aunque esto se desmintió años después), los elementos que la conforman obtuvieron popularidad y fueron muy usados para la síntesis de este tipo de aleaciones

La aleación Cantor presenta un valor de δ (%) bastante pequeño, de 0.94 % (Tabla 6, Anexos), considerando que la tendencia es que las aleaciones que forman solución sólida tienen un valor mayor a 6% (Figura 1), muchas veces se utiliza este parámetro para justificar la severa distorsión de la red aunque en casos como este sería algo errado hacerlo puesto que se ha demostrado en diversos artículos con análisis de Rayos X que, efectivamente, la aleación FeCrCoNiMn presenta una fase mayoritaria en forma de solución sólida [32]. El parámetro δ (%) realmente solo es una relación que determina la diferencia de tamaños entre los átomos que conforman una aleación, puede darnos una idea de cómo podría comportarse la red de una aleación pero no es un factor determinante. Dentro de la aleación Cantor, los elementos tienen un tamaño muy semejante, por eso dentro de ella la difusión se facilita.

Estudios realizados recientemente también explican que la presencia de Mn puede ser la responsable de que la aleación Cantor no sea monofásica, al fabricar una aleación FeCrCoNi se obtuvo una microestructura muy parecida a la de una aleación FeCrCoNiMn pero sin precipitados [22].

Al analizar la matriz de la aleación por el método EDS se observa que los valores de porcentaje atómico son semejantes entre sí; la baja composición de Ni y Mn se adjudica al hecho de que son los elementos con menor punto de fusión presentes en la aleación Cantor, esto ocasiona que durante el proceso de solidificación y formación de dendritas, ambos elementos sean más propensos a la segregación que el Cr, Fe o Co. Por su parte el Mn también es muy propenso a evaporarse; debido al proceso por el cual se sintetizó la aleación, es difícil



controlar la temperatura a la cual se realiza la fundición, por ello el uso de horno de arco eléctrico generalmente implica una considerable pérdida de Mn; la entalpía de vaporización del Mn es de 266 kJ/mol, presentando una diferencia de más de 100 kJ/mol respecto al elemento con valor más cercano, el cromo (Tabla 7, Anexos).

La tabla 5 muestra una comparación de los resultados obtenidos por análisis EDS de los puntos 005 y 002 de las Figuras 26 y 27 respectivamente, estos análisis de composición química confirman lo observado en el mapeo (Figura 25), la matriz de la aleación efectivamente está compuesta de los 5 elementos de aleación y, además, al ser este un análisis cuantitativo, se corrobora que la proporción en la que se encuentran los elementos es muy cercana a la equimolar.

Tabla 5. Composiciones obtenidas por análisis puntual de composición por EDS (experimentales) y por Rayos X (literatura) [19]

Elemento	%atom Fig 26 (punto 002)	%atom Fig 27 (punto 005)	%atom matriz (literatura)
Cr	20.8584	20.5567	20.5000
Mn	18.3745	18.9137	19.4000
Fe	20.3221	20.6882	20.2000
Co	20.7705	20.3644	20.4000
Ni	19.6745	19.4769	19.5000

En la Figura 26 se observa la micrografía de la aleación sintetizada a 2000x con revelado químico severo de 20 minutos y de la cual también se obtuvo un análisis puntual de composición química (Punto 002). En este caso y debido a los altos aumentos que se utilizan para adquirir la micrografía se hacen visibles ciertos “pliegues” en la microestructura esto debido a que se usaron electrones secundarios (SE) los cuales, por la naturaleza de la técnica, permiten observar relieves morfológicos de la muestra.

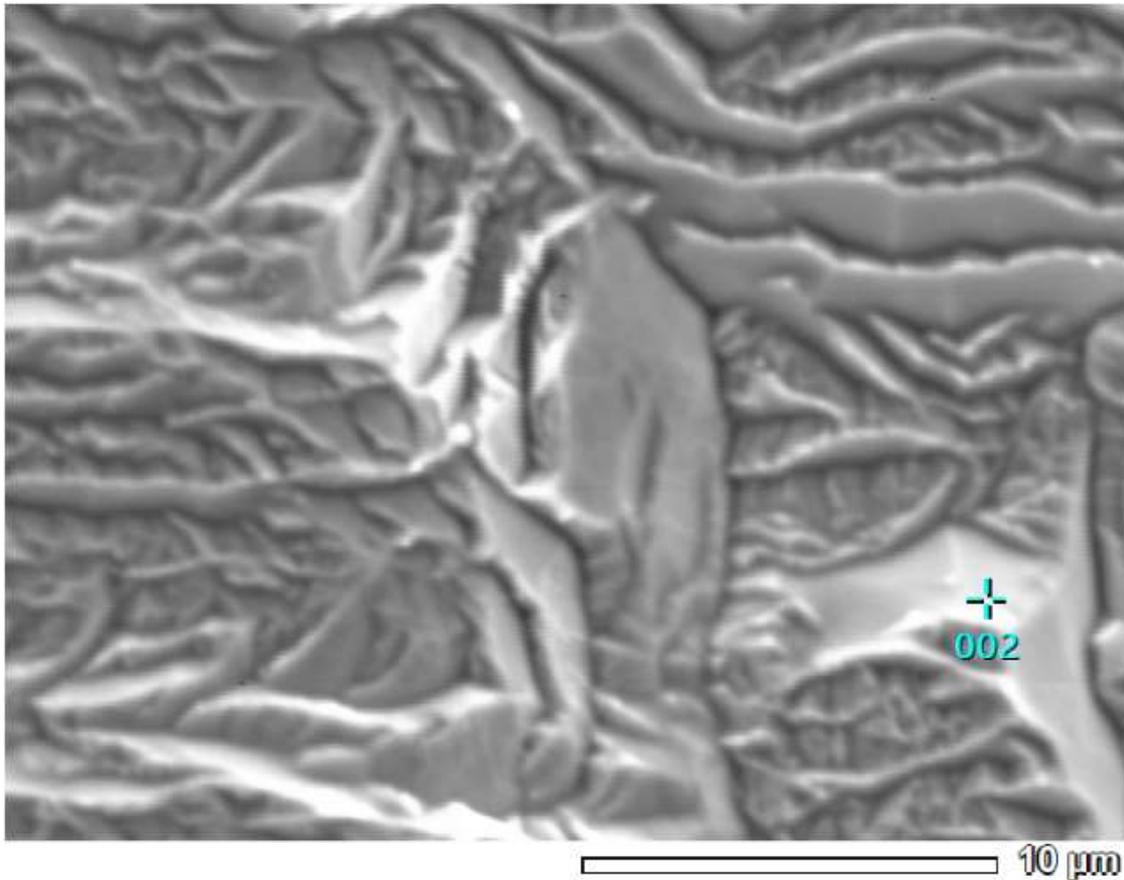


Figura 26. a) Micrografía tomada con SE y a la que se le realizó un análisis puntual de composición por EDS, revelado químico 20 minutos, 2000x

Durante el proceso de solidificación se requiere que todos los elementos difundan a través de la matriz de la aleación, tal difusión se ve afectada, para cada uno de los elementos, por su coeficiente de difusión. Al realizar el análisis químico de las partículas (Figura 27) que se presentan en la aleación se obtiene que éstas tienen una composición de Cr superior al 65% y el porcentaje restante es de Mn (tabla 6); se sabe que al variar la temperatura también lo hacen los coeficientes de difusión dentro de una aleación, en el caso de la aleación Cantor los elementos que presentan los coeficientes de difusión más bajos son el Cr y Mn mientras que el Ni presenta el más alto; por un lado la difusión lenta, propia de las HEAs, favorece la formación de precipitados finos, en este caso de Cr y Mn, y por su parte el Ni es el elemento que determina la tasa de crecimiento de grano en la aleación FeCrCoNiMn. Ambos fenómenos fueron comprobados con



el experimento de Kirkendall de pares difusivos estudiando el par Cr-Mn y Fe-Ni [28].

La micrografía de la Figura 27 tomada con MEB, probeta con revelado químico de 3 minutos, permite observar la matriz de la aleación, así como las partículas formadas durante la solidificación, a mayores aumentos. Esta zona fue sometida a un análisis de composición puntual, los números 001-004 corresponden a partículas presentes en la aleación mientras que el 005 es un análisis de la matriz de la aleación.

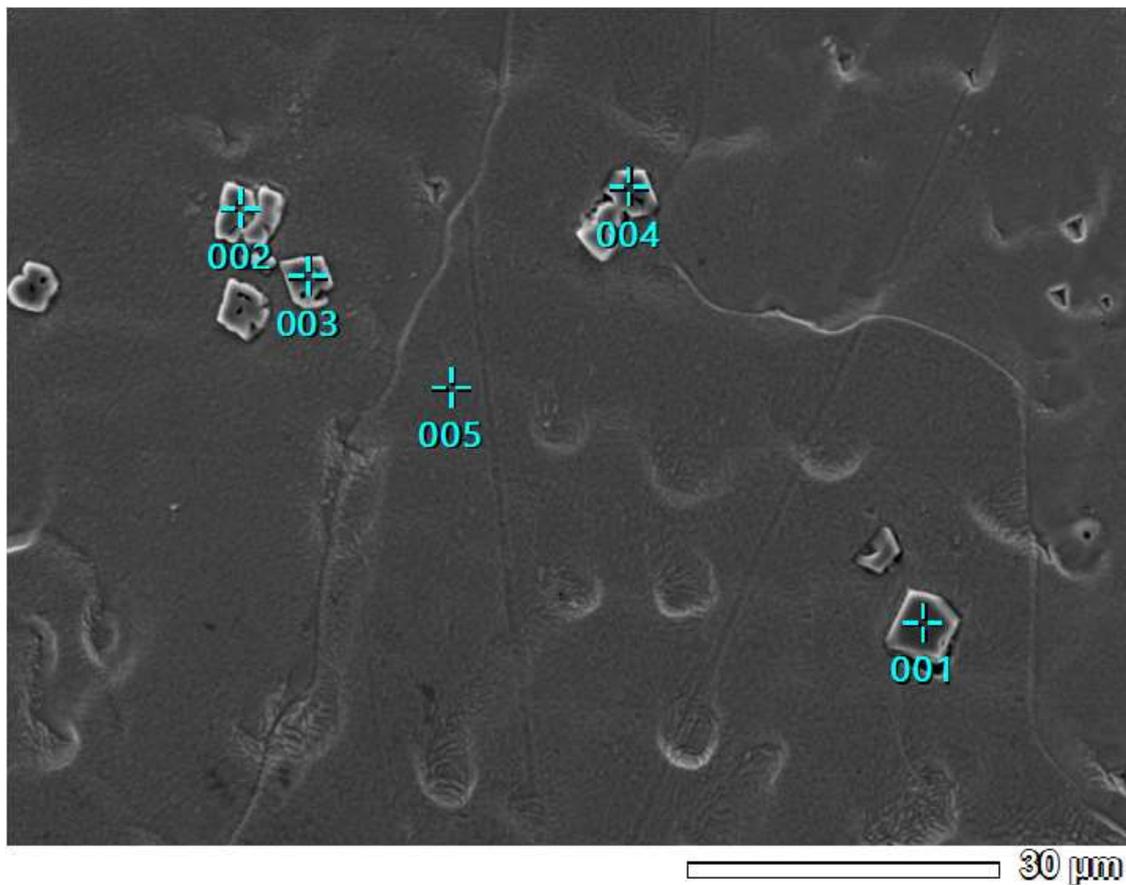


Figura 27. Micrografía de análisis puntual de composición por EDS, revelado químico 3 minutos, 1800x de cuatro partículas.

La tabla 6 contiene los resultados obtenidos del análisis químico EDS correspondientes a la Figura 27 donde se muestra el resultado de los dos elementos predominantes en las partículas ya que la cantidad de los otros elementos fue despreciable. Se obtuvo un promedio de las composiciones de las



4 partículas ya que los valores de composición no presentan variaciones significativas entre sí.

El análisis puntual de las partículas concluye que están compuestas de Cr y Mn, con un porcentaje promedio de Cr de 65.7462%.

Tabla 6. Composiciones obtenidas para la micrografía de análisis puntual de composición por EDS 1800x.

Punto	Cr	Mn
001	65.9018	34.0981
002	66.0259	33.9741
003	65.3589	34.6411
004	65.6982	34.3018
\bar{x}	65.7462	34.3057

La Figura 28 muestra el diagrama de fases Cr-Mn. Se observa que la composición química de los puntos señalados en la tabla 6 corresponde a la fase rica en Cr, al seguir la línea de liquidus correspondiente a la composición promedio de manganeso de 34.3057% (línea purpura). Ahí comienzan a formarse los primeros núcleos sólidos coincidiendo con una temperatura de 1725°C (línea verde) aproximadamente. Por otro lado, la temperatura a la que comienza a solidificar la matriz de la aleación Cantor es de 1005°C. Esto quiere decir que primeramente se comienzan a formar los precipitados ricos en Cr y posteriormente principia el crecimiento dendrítico de la matriz permitiendo explicar porque las partículas se observan a lo largo de la microestructura dendrítica de la aleación ya solidificada pero siempre en las zonas interdendríticas, como se observa en las Figuras 21 y 22.

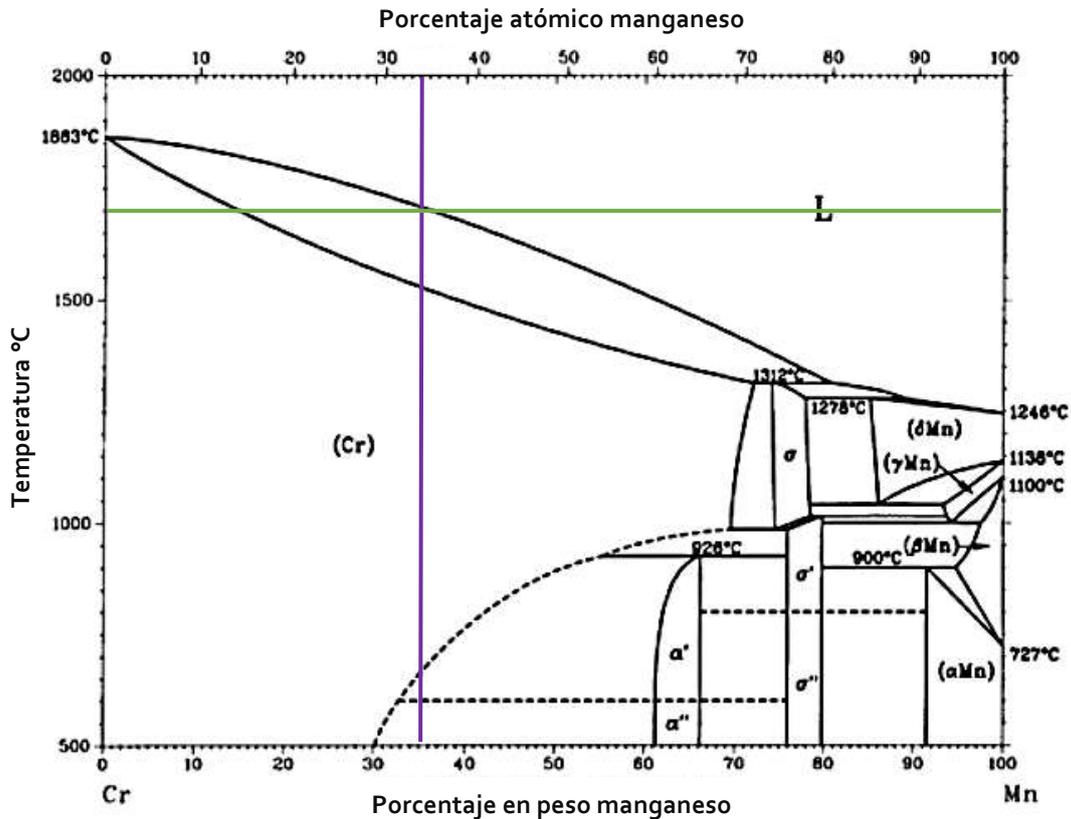


Figura 28. Diagrama de fases Cr-Mn [35].

Con lo que respecta a los resultados obtenidos por medio de la caracterización mecánica, La Figura 29 muestra la gráfica de valores de dureza Vickers medidos de una pieza de aleación FeCrCoNiMn sin tratamiento de homogenización. En el eje de las abscisas se indica el valor de la dureza HV y en el eje de las ordenadas el número de medición realizado.

Para la aleación sintetizada se obtuvo un valor de dureza promedio de 242 ± 19.5 HV, mientras que el reportado en literatura es de 170 HV. El valor de incertidumbre tan grande, observable en la Figura 29, se atribuye a que la probeta no fue sometida a tratamientos de homogenización, permaneciendo así la microestructura dendrítica y, por ende, la anisotropía que esta conlleva. El valor tan diferente obtenido para la aleación sintetizada con respecto al reportado en la literatura se atribuye a que no se tomó la dureza en una zona específica como la reportada, además de que pudo presentarse inestabilidad en la probeta al momento de hacer las mediciones, causada por un desgaste desigual al



momento de hacer plano-paralela la probeta, esto hace que la toma de medición haya tenido errores. Además, la presencia de partículas a lo largo de toda la microestructura bien pudieron elevar considerablemente el valor de dureza Vickers, puesto que tales partículas son muy ricas en cromo, elemento conocido por su alta dureza, superior a 1100HB (1218 HV aproximadamente).

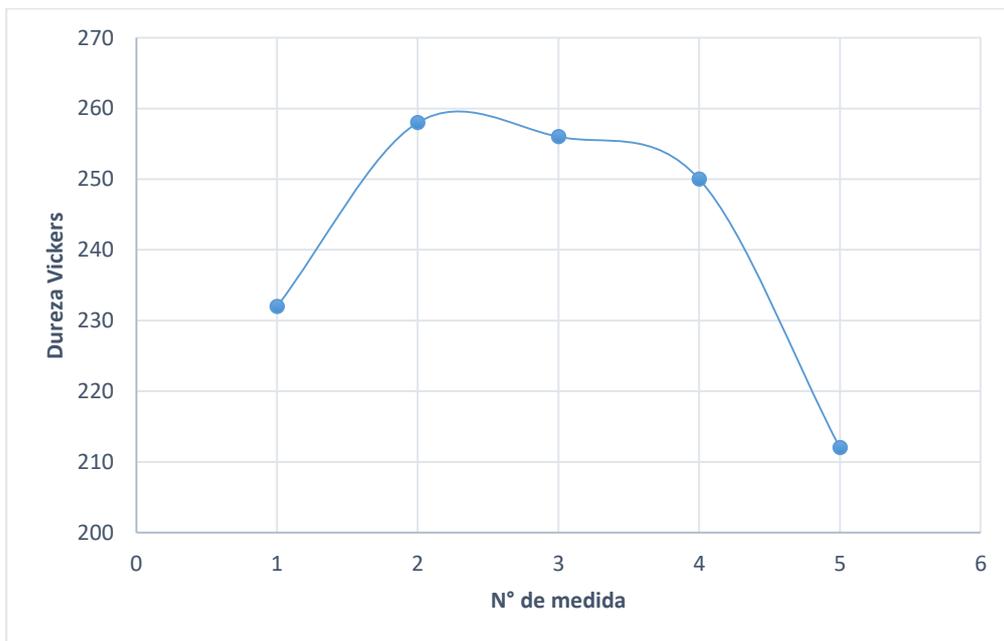


Figura 29. Gráfico Dureza Vickers de probeta.



Capítulo 5

Conclusiones

1. La síntesis de una aleación FeCrCoNiMn fue exitosa usando un horno de arco eléctrico obteniéndose una solución sólida con composiciones equimolares en la matriz de la aleación.
2. La aleación fabricada fue caracterizada por microscopía óptica y electrónica de barrido, revelando una microestructura dendrítica característica de estas aleaciones reportadas en la literatura.
3. El análisis por EDS mostró que la aleación obtenida consta de dos fases:
 - Una matriz de composición equimolar de los 5 elementos que constituyen la aleación.
 - Precipitados ricos en Cr y Mn.
4. La dureza obtenida de la aleación sintetizada corresponde a 242 ± 19.5 HV, el cual tiene un valor considerable de incertidumbre debido a que la microestructura dendrítica presenta anisotropía, además de la presencia de partículas y porosidades que ocasionan que la toma de medición de dureza sea inexacta.



Referencias

- [1] Y. Jien Wei, «High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation,» *Materials Science Forum (Volume 560)*, pp. 1-9, 2007.
- [2] L. Liu, «High-entropy alloy: challenges and prospects,» *Materials Today*, vol. 19, nº 6, pp. 349-362, 2016.
- [3] M. Yong Zhang, «Microstructures and properties of high-entropy alloys,» *ELSEVIER*, p. 93, 2014.
- [4] P. W. Atkins, *Química Física*, Barcelona: Ediciones Omega, 1999.
- [5] D. Jorge, «Caracterización Microestructural y Mecánica de Nuevas Aleaciones de Alta Entropía,» Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 2019.
- [6] J. W. Yeh, «Recent progress in high-entropy alloys,» Research Gate, China, 2006.
- [7] K. Kroemer, *Thermal Physics*, USA: Freeman and Company, 1980.
- [8] Y. Zhang, «Solid solution phase formation rules for multi component alloys.,» *Advanced Engineering Materials*, vol. 10, nº 6, pp. 8-34, 2008.
- [9] V. M. López, *Propiedades mecánicas de la aleación AlCuMnNi de alta entropía*, Ciudad de México: Instituto Politécnico Nacional , 2016.
- [10] G. Cynthia, «Sistemas multicomponentes Al-Co-Cr-Cu-Fe-Mo-Ni-Ti producidos por aleado mecánico: microestructura y propiedades mecánicas.,» *CIMAV*, pp. 5-9 y 65-67, 2013.
- [11] R. Easo, P. George, «High- entropy alloys,» *Nature*, vol. 121, nº 4, p. 20, 2019.



- [12] G. Shen, «Anomalous solidification microstructures in Co-free AlxCrCuFeNi₂ high-entropy alloys,» *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 77-81, 2013.
- [13] V. Novoa, «Eucela Politécnica Nacional,» 3 Julio 2008. [En línea]. Available: <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/699/1/CD-1644%282008-08-05-09-38-56%29.pdf>. [Último acceso: 30 Agosto 2019].
- [14] R. C. Colonia, «Research Gate,» Febrero 2003. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Figura-21-Esquema-simplificado-ilustrando-la-semejanza-entre-microscopio-optico-y-el_fig7_265086692. [Último acceso: 18 Octubre 2019].
- [15] A. M. Orellana, «Microanálisis por dispersión de Energías de Rayos X (XEDS). Conceptos básicos,» Servicio de Microscopia Electrónica. SCAI, Málaga, 2010.
- [16] M. Yao, «A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility,» *Scripta Materialia*, vol. 72, nº 73, pp. 5-8, 2014.
- [17] W. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 1*, Barcelona: Reverté, 2007.
- [18] D. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Ciudad de México: Cengage Learning, 2011.
- [19] «demaquinasyherramientas,» demaquinasyherramientas, [En línea]. Available: <https://www.demaquinasyherramientas.com/herramientas-de-medicion/durometro-tipos>. [Último acceso: 21 julio 2020].
- [20] L. Vázquez, «evaluación de una aleación secundaria tipo 354 en el desempeño de propiedades mecánicas a alta temperatura,» Universidad Autónoma de Nuevo León Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Nuevo León, 2017.



- [21] C. Mathilde Laurent-Brocq, «Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy using electromagnetic melting and casting,» archives ouvertes, Cannes, 2016.
- [22] A. Salishchev, «Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system,» *Journal of Alloys and Compounds*, 2013.
- [23] M. Casals, «Diagramas y transformaciones de fase 6. Solidificación,» *Reduca*, pp. 211-284, 2012.
- [24] F. Otto, «Relative effects of enthalpy and entropy on the phase state of equiatomic high-entropy alloys,» *Acta Materialia*, vol. 61, nº 7, pp. 2628-2638, 2013.
- [25] J. Pickering, «Precipitation in the equiatomic high entropy alloy CrMnFeCoNi,» *Scripta Materialia*, vol. 113, nº 10, pp. 106-109, 2016.
- [26] A. Gali, «Tensile properties of high- and medium-entropy alloys,» *Intermetallics*, vol. 39, pp. 74-78, 2013.
- [27] C. Bernd Gludovatz, «A fracture-resistant high entropy alloy for cryogenic applications,» *Science*, vol. 345, nº 6201, pp. 1153-1158, 2014.
- [28] Y. Tsai, «Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys,» *Acta Materialia*, vol. 6, nº 61, p. 4887–4897, 2013.
- [29] F. Ming-xing REN, «Formation condition of solid solution type high-entropy alloy,» *Science Press*, vol. 23, pp. 991-995, 26 julio 2012.
- [30] O. Jaramillo, «Notas de Físico Química Estados de la materia; Líquidos,» UNAM, Temixco, Morelos, 2007.
- [31] AMETEK, «CAMECA Science and technology solutions,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.cameca.com.mx/products/apt/technique>. [Último acceso: 30 07 2020].



- [32] B. Miracle, «A critical review of high entropy alloys and related concepts,» *Acta Materialia* , pp. 1-64, 2016.
- [33] Q. Sayago, «Solidificación,» Universidad Simón Bolívar , Venezuela, 2012.
- [34] F. Otto, «Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures,» *Acta Materialia*, vol. 112, pp. 40-52, 2016.
- [35] H. Kottcamp, Handbook. Volumen 3, Alloys Phase Diagrams, ASM International, 1992.
- [36] S. Peré, Tratamientos térmicos de los metales, Barcelona : Productiva, 1991.
- [37] C. Núñez, Comportamiento mecánico de los materiales. Volumen 2. Ensayos mecánicos., Barcelona: Textos docentes, 2006.
- [38] R. Perry, Perry's chemical Engineers' handbook, Kansas USA: McGraw-Hill, 1997.
- [39] Z. Michael Gao, High Entropy Alloys. Fundamentals and Applications, Switzerland: Springer, 2016.
- [40] C. Cantor, «Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys,» *Materials Science and Engineering*, vol. 375, nº 377, pp. 213-218, 2004.
- [41] Y. Kang, «researchgate,» researchgate, Diciembre 2007. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/figure/OM-and-SEM-micrographs-of-Cu-Cr-alloy-and-dulex-stainless-steel_fig2_248143466. [Último acceso: 16 Octubre 2019].



- [42] J. Yao, «A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy,» *scripta Materialia*, vol. 5, nº 8, pp. 73-76, 2013.
- [43] Zeiss, «Micro shop Zeiss,» 2017. [En línea]. Available: <https://www.microshop.zeiss.com/es/de/system/axio+vert-axio+vert.a1+mat-microscopios+invertidos/10255/#variants>. [Último acceso: 22 octubre 2019].
- [44] M. F. González, «Análisis de fractura en ensayos de compresión para materiales compuestos utilizando pruebas ópticas no destructivas,» Centro de Investigaciones en Óptica, Guanajuato, 2017.
- [45] M. Y. K. P. C. C. T. H. S. D. R. Duancheng Ma, «Phase stability of non-equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloys,» *Acta Materialia*, vol. 98, pp. 288-296, 2015.



Anexos

Tabla 7. Propiedades de los elementos que forman la aleación Cantor. [36, 37, 24, 38]

	Fe	Ni	Co	Cr	Mn
Temperatura de ebullición [°C]	2752	2732	2917	2672	2061
Densidad [g/cm³]	7.87	8.91	8.90	7.19	7.43
Temperatura de fusión [°C]	1538	1455	1495	1615	1244
Dureza [HB]	86	90	143	363	196
Masa [g/mol]	55.845	58.693	58.933	51.996	54.938
Estructura cristalina	BCC	FCC	HCP	BCC	A12
Entalpía de vaporización [kJ/mol]	349.6	370.4	376.5	344.3	226.0
Radio atómico [pm]	127.4	124.6	125.2	128.2	126.4
Presión de vapor a 1808 °C [kPa]	0.67	0.13	0.15	1.32	13.42
Conductividad eléctrica [x10⁶/Ωcm]	0.0993	0.1430	0.1720	0.0774	0.0069

Tabla 8. Propiedades de la aleación Cantor: FeCrCoNiMn [39, 40]

Propiedad	Valor	Unidades
Estructura cristalina	FCC+BCC	NA
Entalpía de mezclado	-4.16	kJ/mol
Entropía de mezclado	13.38	J/molK
Temperatura de fusión	1792.4	°C
Ω	5.77	NA
Dureza dendrítica	300	Kg/mm ²
Dureza interdendrítica	290	Kg/mm ²
δ (%)	0.94	NA

