



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“EFECTO DEL TITANIO EN UNA ALEACIÓN  
DE ALTA ENTROPÍA AL-CR-MO-ZR”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA:**

**OSCAR DANIEL SANDOVAL REYES**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**Dr. IGNACIO ALEJANDRO FIGUEROA VARGAS**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX**

**2023.**



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:** Balbina Ojeda Ramírez.

**VOCAL:** Ignacio Alejandro Figueroa Vargas.

**SECRETARIO:** Gabriel Ángel Lara Rodríguez.

**1er. SUPLENTE:** Clara Saraid Flores Rosas.

**2° SUPLENTE:** Jonathan Zamora Medina.

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** LABORATORIO DE MATERIALES METÁLICOS Y AVANZADOS, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

**ASESOR DEL TEMA:**

**Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas.**

**SUSTENTANTE:**

**Oscar Daniel Sandoval Reyes.**

---

*Hay hombres que luchan un día y son buenos, hay otros que luchan un año y son mejores, hay quienes luchan muchos años y son muy buenos, pero hay los que luchan toda la vida esos son imprescindibles.*

*Bertolt Brecht.*

---

## **Agradecimientos**

A mis padres Antonio Sandoval y Rufina Reyes por ser esa cálida linterna que guía e ilumina mi vida.

A mis hermanos Ernesto, Vanessa y Rubén por siempre apoyarme en cada proyecto de mi vida y ser esa palabra de aliento en los momentos más cruciales.

A mis abuelitos María Reyes , Agustín Sandoval y Emerenciana Roldán los amo por sus cuidados, cariño incondicional y todos los consejos que forjaron la persona que soy y seré en un futuro.

A mi tía María aun que ya no estes conmigo en este momento, se que nunca me dejaras solo y este logro es parte de tuyo también.

A mis padrinos Antonio Orozco y Lourdes Sandoval gracias por todo.

A mi gran amigo Jesús Cabañas gracias por acompañarme en mi trayectoria escolar y se parte de mi vida.

A todos mis amigos y compañeros que estuvieron conmigo en mi formación académica y crecimiento personal.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por acogerme en sus aulas y lléname de conocimientos, esperanzas y sueños.

Y en especial al Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas las palabras son pocas para expresar la gratitud que le tengo hacia usted.

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.

# ÍNDICE

Resumen.....	1
Introducción .....	2
Objetivos: .....	3
Hipótesis:.....	3
<b>Capítulo 1: Marco Teórico .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Definición de aleaciones de alta entropía .....</b>	<b>4</b>
1.2 Fundamentos Termodinámicos .....	5
1.2.1 Consideraciones termodinámicas sobre la formación de fases .....	7
<b>1.2 Cuatro efectos principales de las HEAs.....</b>	<b>7</b>
1.2.1 Efecto de la alta entropía. ....	8
1.2.2 Efecto de la lenta difusión .....	9
1.2.3 Distorsión de red severa .....	10
1.2.4 Efecto cóctel .....	11
<b>1.3 Microestructura de las HEAs.....</b>	<b>12</b>
<b>1.4 Propiedades Mecánicas.....</b>	<b>17</b>
1.4.1 Dureza.....	17
<b>Capítulo 2: Metodología Experimental.....</b>	<b>19</b>
2.1 Cálculo de Composición (%en masa).....	19
2.2 Preparación de Cargas .....	20

2.3 Fundición .....	21
2.4 Barras cilíndricas por colada por succión. ....	23
2.5 Difracción de rayos X (DRX).....	23
2.6 Dureza Vickers.....	24
2.7 Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS).....	25
2.8 Fluorescencia de Rayos X (FRX) .....	25
<b>Capítulo 3: Resultados y Discusión .....</b>	<b>26</b>
3.1 Eficiencia de Proceso (Horno Eléctrico de Arco) .....	26
3.2 Fluorescencia de Rayos X (FRX) .....	27
3.3 Análisis Microestructural .....	28
3.4 Difracción de Rayos X .....	29
3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	31
3.6 Microdureza .....	34
<b>Capítulo 4: Conclusiones .....</b>	<b>36</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>37</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Representación gráfica de (a) aleaciones bimetálicas normales y (b) aleaciones multielementales de alta entropía</i> <sup>[4],[5]</sup> .....	4
<i>Figura 2: Diagrama esquemático de los cuatro efectos principales de las HEAs</i> .....	8
<i>Figura 3: Ilustraciones esquemáticas de las estructuras cristalinas de (a) BCC y (b) FCC soluciones sólidas compuestas de elementos multiprincipales</i> <sup>[12]</sup> .....	10
<i>Figura 4: Dureza y constantes de red de un sistema de aleación CuCoNiCrAlxFe con diferentes valores de x: (A) dureza de las aleaciones CuCoNiCrAlxFe, (B) constantes de red de una fase FCC, (C) constantes de red de una fase BCC</i> <sup>[15]</sup> .....	12
<i>Figura 5: La relación entre la microestructura, Ni<sub>eq</sub> y Cr<sub>eq</sub> del sistema de aleación CuCrFeNiMn</i> <sup>[17]</sup> .....	15
<i>Figura 6: Relación entre VEC y la estabilidad de fase BCC, FCC para sistemas HEA</i> <sup>[18]</sup> .....	16
<i>Figura 7: Ilustración esquemática de la estructura cristalina BCC: (a) red perfecta (tome Cr como ejemplo); (b) red distorsionada causada por un componente adicional con diferente radio atómico (tome una solución sólida de Cr-V como ejemplo); (c) red gravemente distorsionada causado por muchos tipos de átomos de diferentes tamaños distribuidos aleatoriamente en la red cristalina con la misma probabilidad de ocupar los sitios de red en soluciones sólidas de múltiples componentes</i> <sup>[19]</sup> .....	17
<i>Figura 8. Valores de dureza Vickers (HV), de las 20 HEAs más estudiadas, éstas se comparan con las aleaciones convencionales, tales como base Al, Co,Cr,Cu,Fe,Ni,Ti y V</i> <sup>[10]</sup> .....	18
<i>Figura 9: Balanza electrónica</i> .....	20
<i>Figura 10: Horno de arco eléctrico</i> .....	21
<i>Figura 11: Cámara de horno de arco eléctrico se observan las cargas antes de fundirse (Mo- Zr, Al-Cr-Ti)</i> .....	22
<i>Figura 12: Cámara de horno de arco eléctrico se observan las aleaciones maestras fundidas (Mo-Zr, Al-Cr-Ti)</i> .....	22
<i>Figura 13: Diagrama de fase Mo-Zr</i> <sup>[20]</sup> .....	22
<i>Figura 14: Barra cilíndrica de la aleación Al<sub>0.225</sub>Cr<sub>0.225</sub>Mo<sub>0.225</sub>Zr<sub>0.225</sub>Ti<sub>0</sub></i> .....	23
<i>Figura 15: Equipo Bruker D8</i> <sup>[21]</sup> .....	24
<i>Figura 16: Barra cilíndrica de la aleación Al<sub>0.225</sub>Cr<sub>0.225</sub>Mo<sub>0.225</sub>Zr<sub>0.225</sub>Ti<sub>0</sub></i> .....	24
<i>Figura 17: Microdurómetro</i> <sup>[22]</sup> .....	25



<b>Figura 18: Evolución microestructural de las muestras fundidas. a) <math>Al_{0.225}Cr_{0.225}Mo_{0.225}Zr_{0.225}Ti_{0.1}</math>, b) <math>Al_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}</math> y c) <math>Al_{0.175}Cr_{0.175}Mo_{0.175}Zr_{0.175}Ti_{0.3}</math>.</b> .....	<b>28</b>
<b>Figura 19: Patrones de rayos X de las muestras.</b> .....	<b>29</b>
<b>Figura 20: Diagrama de fases Ti- Mo <sup>[23]</sup>.</b> .....	<b>30</b>
<b>Figura 21: Mapeo EDS de las misma área para los elementos que compone la aleación (<math>Al_{22.5}Cr_{22.5}Mo_{22.5}Zr_{22.5}Ti_{10}</math>)</b> .....	<b>31</b>
<b>Figura 22: Mapeo EDS de las misma área para los elementos que compone la aleación (<math>Al_{20}Cr_{20}Mo_{20}Zr_{20}Ti_{20}</math>)</b> .....	<b>32</b>
<b>Figura 23: Mapeo EDS de las misma área para los elementos que compone la aleación (<math>Al_{17.5}Cr_{17.5}Mo_{17.5}Zr_{17.5}Ti_{30}</math>)</b> .....	<b>33</b>
<b>Figura 24: Fotografía de la indentación de la aleación <math>Al_{20}Cr_{20}Mo_{20}Zr_{20}Ti_{20}</math> en aumento 10X...</b>	<b>34</b>
<b>Figura 25: Representación gráfica de la microdureza Vickers de las aleaciones <math>Al_{0.225}Cr_{0.225}Mo_{0.225}Zr_{0.225}Ti_{0.10}</math>, <math>Al_{0.20}Cr_{0.20}Mo_{0.20}Zr_{0.20}Ti_{0.20}</math>, <math>Al_{0.175}Cr_{0.175}Mo_{0.175}Zr_{0.175}Ti_{0.30}</math>.</b> .....	<b>35</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1: Cálculo de la aleación 1 – Al-Cr-Mo-Zr-Ti</b> .....	<b>19</b>
<b>Tabla 2: Cálculo de la aleación 2 - Al-Cr-Mo-Zr-Ti.</b> .....	<b>19</b>
<b>Tabla 3: Cálculo de la aleación 3 - Al-Cr-Mo-Zr-Ti.</b> .....	<b>20</b>
<b>Tabla 4: Eficiencia de proceso de horno de arco eléctrico (se presentan los pesos finales e iniciales de cada aleación)*</b> .....	<b>26</b>
<b>Tabla 5: Resultados de Fluorescencia de Rayos X</b> .....	<b>27</b>
<b>Tabla 6: Porcentajes de fase determinados por Image J.</b> .....	<b>28</b>

## Resumen

En el presente trabajo se estudiaron 3 aleaciones  $(AlCrMoZr)_{100-x}Ti_x$  ( $10 \leq X \leq 30$ ) fabricadas en un horno de arco eléctrico, para después colar mediante solidificación rápida por el método de “*Suction casting*”, todos los procesos se llevaron a cabo con una atmósfera controlada. Estas aleaciones potencialmente de alta entropía, se caracterizaron con el objetivo de conocer sus propiedades mecánicas, así como, determinar las fases presentes y las diferencias generadas por el cambio de la concentración de titanio (Ti). Se caracterizaron microestructuralmente empleando los siguientes métodos: Espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), análisis microestructural por microscopio óptico y obtención de propiedades mecánicas por determinación de microdureza Vickers (HV). Con la adición de Ti, se favoreció el refinamiento de grano y la formación de un intermetálico  $Ti_3Al$  en la aleación equiatómica que finalmente obtuvo el valor más alto de dureza 775 (HV).

## Introducción

La búsqueda de nuevos y avanzados materiales ha sido la mayor preocupación de los científicos durante los últimos años. Las investigaciones recientes se han centrado en las mejoras de las propiedades y el rendimiento de los materiales existentes, la síntesis y el desarrollo de materiales completamente nuevos. Se han logrado mejoras significativas en las propiedades mecánicas, químicas y físicas de los materiales mediante la adición de elementos de aleación, modificación microestructural además de someter a los materiales a métodos de procesamientos térmicos y mecánicos .<sup>[1]</sup>

Las aleaciones de alta entropía (*HEAs*, por sus siglas en inglés) que se componen de más de cuatro elementos metálicos con igual o casi igual relación atómica, han propiciado un gran interés científico y se han convertido en una clase de materiales estructurales emergentes con mayor potencial de desarrollo debido a su excelente resistencia mecánica, resistencia al desgaste y propiedades electromagnéticas únicas.<sup>[2]</sup> La formación de soluciones sólidas en HEAs es la principal razón por la que estas aleaciones presentan excelentes propiedades. Por lo tanto, la relación entre el diseño de la composición y de la predicción de propiedades de las HEAs se ha convertido en un foco importante en los últimos años. El método estadístico suele adoptarse para poder predecir las HEAs desde el punto de vista de algunas características de solución sólida de aleaciones. La diferencia de tamaño atómico y la compatibilidad química han sido ampliamente utilizadas como criterio para estimar las estructuras de las HEAs.<sup>[2]</sup>

En este trabajo se caracterizó y se analizó una aleación de alta entropía (AlCrMoZr) variando el porcentaje atómico del titanio (Ti) en un intervalo de  $10 \leq x \leq 30$ .

## **Objetivos:**

- Sintetizar aleaciones de alta entropía mediante fundición en horno de arco eléctrico con el fin de obtener una aleación quinary, con fases estables a temperatura ambiente.
- Evaluar el efecto del Ti sobre la microestructura y dureza del sistema Al-Cr-Mo-Zr, para mejorar sus propiedades mecánicas como la dureza.

## **Hipótesis:**

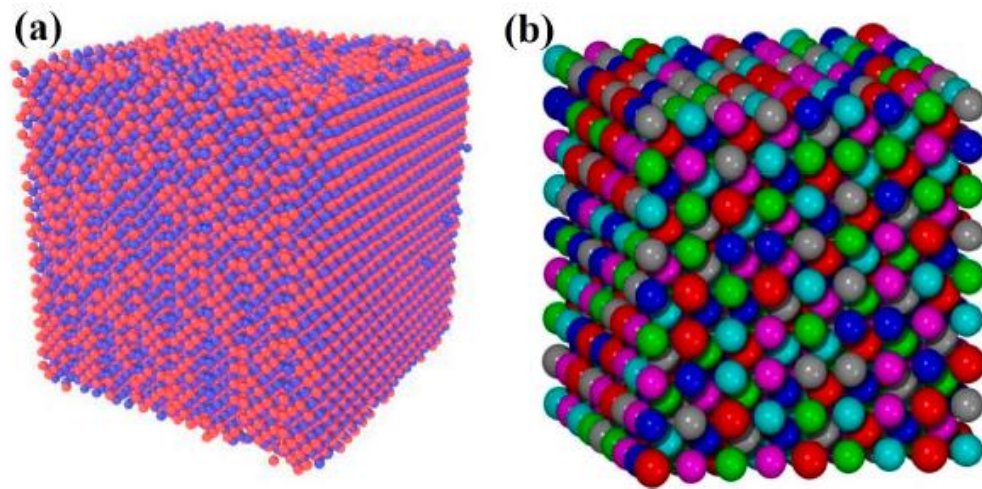
- Con la adición de Ti en diferentes concentraciones en el sistema Al-Cr-Mo-Zr, se espera lograr una aleación de alta entropía con estabilidad estructural a temperatura ambiente y una mejora en sus propiedades mecánicas.

# Capítulo 1: Marco Teórico

## 1.1 Definición de aleaciones de alta entropía

Las aleaciones de alta entropía son una clase completamente nueva de aleaciones de múltiples componentes, que consisten en 5 o más elementos metálicos en proporciones equiatómicas o que tienen una entropía de más de  $1.5R$ . A pesar del enorme conjunto de elementos de aleaciones, las HEAs pueden exhibir importantes fases de solución sólida, como fases cúbicas centradas en las caras y centradas en el cuerpo.<sup>[3]</sup>

En la figura 1, (a) muestra una aleación normal compuesta por una combinación de dos metales, mientras que (b) muestra una HEA compuesta por una combinación de seis metales diferentes.



*Figura 1: Representación gráfica de (a) aleaciones bimetálicas normales y (b) aleaciones multielementales de alta entropía.*<sup>[4],[5]</sup>

## 1.2 Fundamentos Termodinámicos

La entropía es una propiedad termodinámica que puede utilizarse para determinar la energía disponible para el trabajo útil en un proceso termodinámico.<sup>[6]</sup> La ecuación (1) es la definición de entropía:

$$dS = \frac{\Delta Q}{T} \quad (1)$$

donde **S** es la entropía, **Q** es el flujo de calor y **T** es la temperatura absoluta. Para el sistema de aleación, la energía libre de Gibbs de la mezcla puede expresarse como:

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

donde  $\Delta G_{mix}$  es la energía libre de Gibbs de mezcla,  $\Delta H_{mix}$  es la entalpía de mezcla,  $\Delta S_{mix}$  es la entropía de mezcla, y **T** es la temperatura absoluta. A partir de la Ecuación (2), podemos ver que, si la  $\Delta H_{mix}$  se mantiene constante, en una mayor entropía de mezcla habrá una menor energía libre de Gibbs, y hará que el sistema de aleación sea más estable.

Para una solución sólida aleatoria con N componentes, la entropía configuracional de la mezcla es:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_i c_i \ln c_i \quad (3)$$

donde **R** (es igual a 8,31 J/K mol) es la constante de gas ideal, y  $c_i$  es el contenido molar del i-ésimo componente. Para la mezcla aleaciones de relación equiatómica o equimolar, la entropía configuracional de mezcla alcanza su máximo, y la ecuación (3) puede escribirse como:

$$\Delta S_{mix} = R \ln N \quad (4)$$

La entropía de fusión es el aumento de entropía al fundir una sustancia. Este valor es siempre positivo, ya que el grado de desorden aumenta en el cambio de un sólido ordenado a largo plazo en una estructura desordenada de un líquido. La entropía de fusión se denomina  $\Delta S_f$  y se expresa normalmente en J/molK. El cambio de fase se producirá cuando el cambio asociado a la energía libre de Gibbs sea negativo es por lo que se deduce que la entropía de fusión está relacionada con el punto y calor de fusión<sup>[6]</sup>:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_L}{T_f} \quad (5)$$

donde  $\Delta H_L$  es el calor de fusión o el calor latente de fusión, y  $T_f$  es el punto de fusión. Sin embargo, para un metal puro o sustancia pura,  $T_f$  es solo un punto, mientras que para las aleaciones, existe un intervalo de temperaturas, excepto para las aleaciones que implican reacciones invariantes, como el punto de fusión congruente o el punto eutéctico: la temperatura solidus ( $T_s$ ) a la que comienza la fusión, la temperatura liquidus ( $T_l$ ) a la que finaliza la fusión. Entre ambas temperaturas, la aleación se encuentra en un estado de mezcla de fases sólida y líquida.

Para una aleación binaria de relación equimolar,  $\Delta S_{mix} = 1.6R$ . Para los metales puros o las aleaciones metálicas tradicionales, la entropía de fusión suele ser de aproximadamente  $1R$ . Por lo tanto, la entropía de mezcla para una aleación ternaria de relación equimolar suele ser superior a la de la entropía de fusión, y la diferencia entre ambas es aún mayor en el caso de las HEAs de orden superior.<sup>[6]</sup>

Sin embargo, el análisis anterior sólo considera la solución sólida aleatoria. Para la solución real, la entropía de mezcla puede ser mucho más complicada, ya que es necesario considerar el exceso de entropía de mezcla que se debe a la existencia de ordenación o segregación química, y contribuciones vibracionales, magnéticas y electrónicas. Puede ser negativa o positiva, dependiendo de cada sistema individual.<sup>[6]</sup>

### 1.2.1 Consideraciones termodinámicas sobre la formación de fases

Para el desarrollo de aleaciones de alta entropía, es complicado predecir la estabilidad de las fases en función de la composición y temperatura. De acuerdo con la regla de Hume-Ruthery, la diferencia de tamaño atómico (**d**) y la entalpía de mezcla ( **$\Delta H_{mix}$** ) son dos factores dominantes. Para una HEA, los dos parámetros se definen como:<sup>[7]</sup>

$$\mathbf{d} = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left( \frac{1-r_i}{\left(\sum_{i=1}^N c_i r_i\right)} \right)^2} \quad (6)$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4\Delta H_{AB}^{mix} c_i c_j \quad (7)$$

donde  $r_i$  es el radio atómico del  $i$ -ésimo componente, y  $\Delta H_{AB}^{mix}$  es la entalpía de mezcla para los elementos binarios A y B. Se sabe que el tamaño atómico de un elemento se ve afectado por los átomos que lo rodean es por lo que se utiliza el tamaño atómico Goldschmidt, que es el tamaño atómico cuando el número de coordinación es 12.<sup>[7]</sup>

Para la entalpía de mezcla, sólo se dispone de los datos binarios. La ecuación (7) se puede aplicar para evaluar la entalpía de mezcla de las aleaciones multicomponentes mediante datos binarios y algunos datos típicos para la entalpía de mezcla binaria.<sup>[7]</sup>

### 1.2 Cuatro efectos principales de las HEAs

A diferencia de las aleaciones convencionales y de acuerdo con distintos investigadores, las HEAs poseen cuatro efectos principales que se le atribuyen a sus propiedades distintivas. Estos efectos influyen significativamente en la microestructura y las propiedades de las aleaciones. Los cuatro efectos principales de las HEAs se muestran en la figura 2.



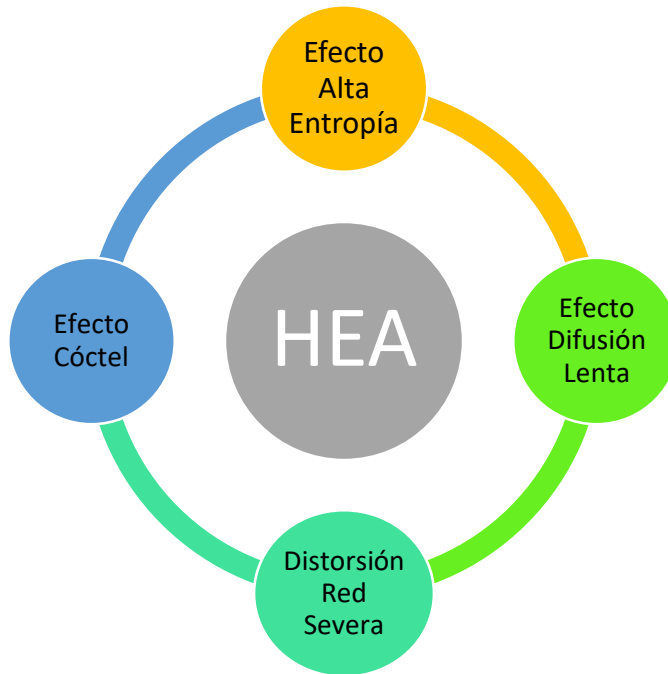


Figura 2: Diagrama esquemático de los cuatro efectos principales de las HEAs.

### 1.2.1 Efecto de la alta entropía.

El efecto de alta entropía, que tiende a estabilizar las fases de alta entropía fueron propuestas por Yeh<sup>[8]</sup>. Los efectos eran contradictorios porque se esperaba que se formaran fases de compuestos intermetálicos para aquellas aleaciones de composición equiatómicas o casi equiatómicas que se encuentra en el centro de los diagramas de fase. De acuerdo con la regla de fases de Gibbs, el número de fases ( $P$ ) en una aleación dada a presión constante en condiciones de equilibrio es:

$$P = C + 1 - F \quad (8)$$

Donde  $C$  es el número de componentes y  $F$  es el número máximo de grados de libertad termodinámicos del sistema. En el caso de un sistema de 6 componentes a una presión dada, se esperaría un máximo de 7 fases de equilibrio en una reacción invariante. Sin embargo, las HEAs forman fases sólido-solución en lugar de fases intermetálicas. Aunque, no todos los multicomponentes en igual proporción molar formen fases en

solución sólida en el centro del diagrama de fases, solo las composiciones elegidas que cumplan los criterios de formación de HEAs formarán soluciones sólidas en lugar de compuestos intermetálicos.<sup>[9]</sup>

La fase de solución sólida se basa en un elemento, que se denomina solvente, y contiene otros elementos menores, que se denominan solutos. En las HEAs, es muy difícil diferenciar el solvente del soluto debido a sus porciones equimolares.

Las aleaciones de elementos multiprincipales solo pueden formar fases simples de soluciones sólidas cúbicas centradas en las caras (FCC) y celdas cúbicas centradas en el cuerpo (BCC) y el número de fases formadas es mucho menor que el número máximo de fases que permite la regla de fases de Gibbs.<sup>[10]</sup> Esta característica también indica que la alta entropía de las aleaciones tiende a ampliar los límites de solución entre los elementos, lo que puede confirmar aún más los efectos de alta entropía.

### **1.2.2 Efecto de la lenta difusión**

La difusión atómica lenta se presenta cuando los átomos se mueven lentamente y su entorno se ve afectado por la lentitud del movimiento. Al cambiar la configuración atómica local, los átomos crean diferentes enlaces con los átomos circundantes, por lo tanto, el potencial local cambia. Por lo tanto, si un átomo salta a un estado de bajo potencial, queda atrapado allí y el tiempo que pasa en ese estado aumenta. Si salta a un estado de alto potencial, hay una gran posibilidad de que vuelva a su posición inicial. En ambos casos, la difusión se lentifica. Este comportamiento no se presenta en las aleaciones convencionales.<sup>[11]</sup>

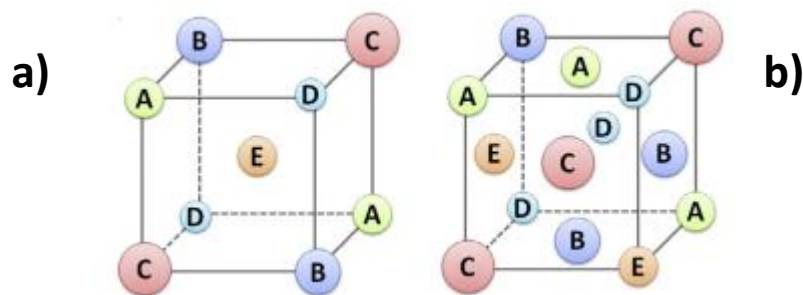
Yeh<sup>[8]</sup> estudió la formación de vacantes y la partición de la composición en las HEAs, y comparó los coeficientes de difusión para los elementos en metales puros, aceros inoxidable, y HEAs, encontró que el orden de las tasas de difusión en los tres tipos de sistemas de aleación muestra:

***HEA < aceros inoxidable < metales puros***

El efecto de difusión lenta se utiliza normalmente para explicar la formación de precipitaciones de tamaño nanométrico, porque los núcleos son más fáciles de formar, pero crecen lentamente. También que las microestructuras de ciertas HEA suelen ser muy complicadas, pudiendo incluir nano precipitados, fases ordenadas y desordenadas de solución sólida e incluso fases vítreas. Esta característica se debe a que las interacciones entre los elementos principales y el contenido de todos los elementos son muy elevadas.<sup>[6]</sup>

### 1.2.3 Distorsión de red severa

Las HEA, contienen elementos de distintos tamaños que producen una distorsión en la estructura reticular. Por lo tanto, estas aleaciones presentan un campo de tensión-deformación interno. Este campo es desigual y tiene un gradiente de tensión local que lentifica el movimiento de los iones provocando una difusión lenta. Este efecto es muy importante para tener una fase de solución sólida consistente. Si la energía de distorsión de la red es demasiado alta, la estructura cristalina colapsa hacia el estado vítreo<sup>[11]</sup>.



*Figura 3: Ilustraciones esquemáticas de las estructuras cristalinas de (a) BCC y (b) FCC soluciones sólidas compuestas de elementos multielementales.<sup>[12]</sup>*

Debido a la estructura de los átomos que forman las HEAs, en un entramado FCC multielemento, la estructura del entramado se ve gravemente ya que todos los átomos

no pueden estar conectados simétricamente entre sí. En tales casos, esto se denomina efecto de distorsión de la red o efecto de distorsión grave de la red de las HEAs.

La distorsión de red severa se utiliza para explicar la alta resistencia de las HEAs, especialmente las que presentan estructura BCC<sup>[11]</sup>. El efecto de la distorsión reticular severa también está relacionado con la fragilidad a la tracción y la cinética más lenta de los HEAs.<sup>[12]</sup>

La energía de deformación asociada a la distorsión de la red aumenta la energía libre global de la red HEAs y afecta a las propiedades de las HEAs. Por ejemplo, la distorsión de la red impide el movimiento de las dislocaciones provocando un refuerzo pronunciado de la solución sólida. También promueve una mayor dispersión de los electrones y fonones que se propagan, lo que se traduce en una menor conductividad eléctrica y térmica.<sup>[13]</sup>

#### **1.2.4 Efecto cóctel**

En las aleaciones metálicas, el efecto cóctel indica que las propiedades que no se pueden obtener a partir de un solo elemento pueden obtenerse después de que muchos elementos se mezclen entre sí para obtener materiales con propiedades diferentes, éste fue mencionado por primera vez por Ranganathan.<sup>[14]</sup>

El efecto cóctel en las HEA, significa que las propiedades de la aleación pueden ajustarse en gran medida cambiando la composición y añadiendo diferentes elementos de aleación. Como se muestra en la representación gráfica de la figura 4, en donde indica que la dureza de las HEA puede modificarse drásticamente ajustando el contenido de Al en las HEA de CoCrCuNiAlx. Con el aumento del contenido de Al, las fases cambian de FCC a BCC + FCC y después a estructuras BCC. Como resultado, las constantes de red tanto para las estructuras BCC como FCC, y la dureza de las aleaciones aumenta.<sup>[6]</sup>

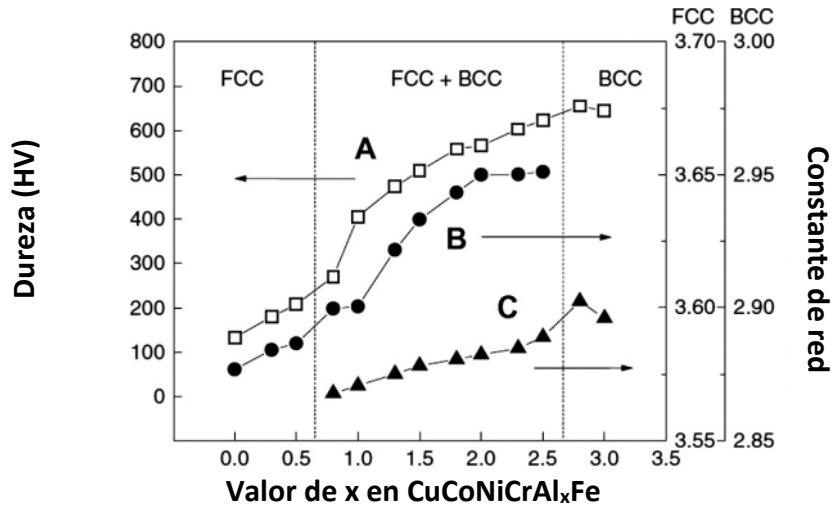


Figura 4: Dureza y constantes de red de un sistema de aleación CuCoNiCrAl<sub>x</sub>Fe con diferentes valores de x: (A) dureza de las aleaciones CuCoNiCrAl<sub>x</sub>Fe, (B) constantes de red de una fase FCC, (C) constantes de red de una fase BCC.<sup>[15]</sup>

### 1.3 Microestructura de las HEAs

Hume-Rothery<sup>[16]</sup> publicó reglas sobre las soluciones sólidas sustitutivas en los sistemas de aleación, entre ellas destacan:

- 1) La diferencia de tamaño atómico entre los átomos del soluto y del disolvente debe ser inferior al 15%.
- 2) Las estructuras cristalinas del soluto y del disolvente deben coincidir.
- 3) Existen los mismos estados de valencia entre el disolvente y el soluto.
- 4) El soluto y el disolvente deben tener una electronegatividad similar.

Durante décadas, las reglas establecidas por Hume-Rothery han sido utilizadas en el diseño tradicional de aleaciones. Generalmente, se observa una solución sólida cuando dos elementos implicados pertenecen a la misma familia de la tabla periódica. Lo opuesto, forma un compuesto químico cuando no se cumplen dichas reglas<sup>[16]</sup>.

Estas reglas solo aplican para soluciones sólidas sustitutivas. El soluto se puede unir a la red cristalina del solvente de forma sustitutiva, de esta forma sustituye un átomo del disolvente en la red, o intersticial, encajando en el espacio entre átomos del disolvente. Ambos tipos de soluciones sólidas afectan las propiedades del material al distorsionar la red cristalina y alterando la homogeneidad física y electrónica del material disolvente.

Para las aleaciones de alta entropía, las reglas de Hume-Rothery parecen ser una excepción debido a que todas las HEAs reportadas tienen un mínimo de 4 a 5 componentes, mientras que los elementos presentan una mezcla de estructuras simples BCC, FCC y HCP.

Hasta el momento, todas las HEAs descritas tienen estructura BCC o FCC y ninguna presenta estructura HCP como se muestra en la figura 4.<sup>[12]</sup> Esto es debido a que la mayoría de los elementos prefieren una estructura BCC o FCC.

En los metales de transición, hay 9 elementos que tienen una estructura HCP a temperatura ambiente y son Sc, Ti, Zr, Hf, Co, Tc, Ru, Re, Os, Cd y Zn. Los primeros cinco elementos se transforman en BCC a temperaturas muy altas. [El Tc es un elemento radiactivo, mientras que el Re, Ru y Os son elementos extremadamente caros. El Cd y el Zn tienen un punto de fusión muy bajo y una presión de vapor elevada]. En los metales alcalinotérreos, el Mg prefiere una estructura HCP mientras que el Be sufre una transformación de estructura HCP a BCC a una temperatura de 1270°C. Una gran mayoría de elementos de tierras raras, prefieren una estructura HCP o doble HCP a temperatura ambiente y la mayoría de ellos se transforman en BCC a temperaturas muy elevadas. Por consiguiente, es probable que las HEAs basadas en elementos de tierras raras puedan formarse con una estructura HCP debido a:

- 1) Todos tienen tamaños atómicos similares.
- 2) Todos forman una solución sólida binaria isomorfa.

Ren et al. [17] propusieron que las interacciones elementales pueden afectar no sólo a la distribución de los elementos en las regiones dendríticas (DR) e interdendríticas (ID), sino también las microestructuras en el sistema de aleación CuCrFeNiMn.

Las aleaciones con una única fase FCC están siempre relacionadas con su alto contenido en Cu, Ni y Mn, algo que es similar en los aceros inoxidable. Según el efecto de aleación de los elementos sobre las características microestructurales en los aceros inoxidable, los elementos pueden clasificarse en dos tipos:

- 1) Estabilizador FCC, como Ni, Mn, Cu, C y N.
- 2) Estabilizador BCC, como Cr, Mo, Si y Nb.

El equivalente de Ni ( $Ni_{eq}$ , por fracción de masa) y el equivalente de Cr ( $Cr_{eq}$ , por fracción de masa) se utilizan a menudo para predecir los cambios de microestructuras en los aceros inoxidable: cuanto mayor es el  $Ni_{eq}$ , Se facilita formar una estructura FCC y cuanto mayor es el  $Cr_{eq}$ , más fácil es formar una estructura BCC. Por lo tanto, la tendencia en la formación de fases FCC y BCC puede estimarse mediante la relación entre  $Ni_{eq}$  y  $Cr_{eq}$  en las HEAs.[6] Basándose en la diferencia de composición entre los aceros inoxidable y las HEAs, las expresiones de  $Ni_{eq}$  y  $Cr_{eq}$  se modifican adecuadamente como[17]:

$$Ni_{eq} = Ni\% + 0.5Mn\% + 0.25Cu\% \quad (9)$$

$$Cr_{eq} = Cr\% + Fe\% \quad (10)$$

En donde Ni%, Mn%, Cu%, Cr% o Fe% representa el porcentaje atómico (at.%) de cada elemento, como se muestra en la figura 5.

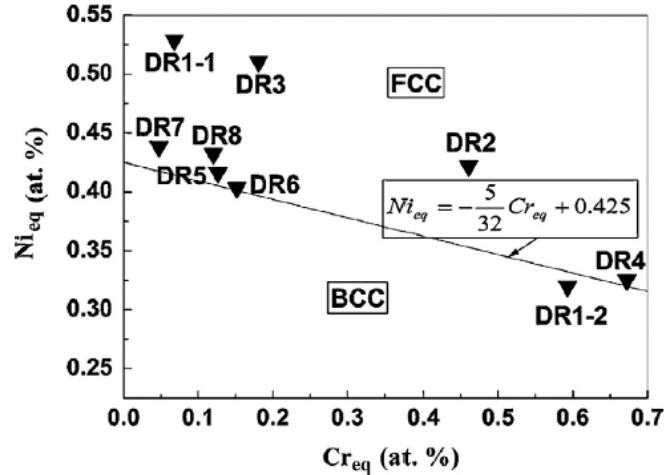


Figura 5: La relación entre la microestructura,  $Ni_{eq}$  y  $Cr_{eq}$  del sistema de aleación CuCrFeNiMn.<sup>[17]</sup>

En cambio, el Co es un formador de estructura FCC muy conocido. Otros formadores de esta misma estructura son el Pd, Pt, Ir y Rh. La mayoría de los metales refractarios presentan una estructura BCC y tienden a estabilizar la estructura, por lo tanto, se han descrito HEAs de diversas combinaciones elementales, basados en metales refractarios. Guo et al.<sup>[18]</sup> sugirieron utilizar la concentración de electrones de valencia (VEC) para predecir las soluciones sólidas con estructura BCC y FCC de las HEAs.

$$VEC = \sum c_i(VEC_i) \quad (11)$$

Donde  $C_i$  es el porcentaje atómico del i-ésimo elemento, y  $VEC_i$  es la VEC del i-ésimo elemento. La figura 6 muestra la relación entre la estructura y el VEC, donde podemos ver que para la solución sólida con estructura BCC,  $VEC < 6,8$ ; mientras que para FCC,  $VEC > 8$ .<sup>[18]</sup>



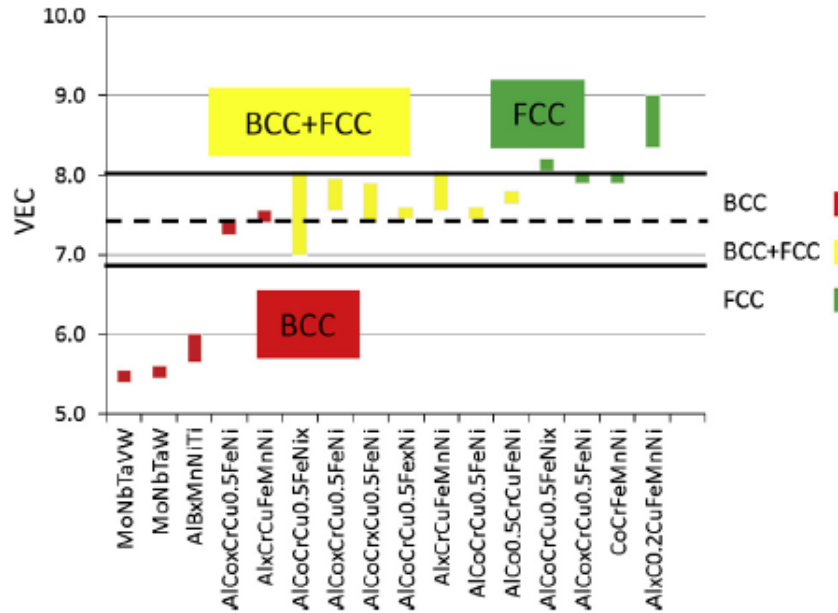


Figura 6: Relación entre VEC y la estabilidad de fase BCC y FCC para sistemas HEA.<sup>[18]</sup>

Zhang et al.<sup>[19]</sup> propusieron que el cambio de fase de FCC a BCC en el sistema de aleación TixCoCrFeNiCu debido a energía de deformación a nivel atómico, como se representa en la figura 7. Como el Al tiene un tamaño atómico relativamente mayor, la adición de Al inducirá la mayor tensión a nivel atómico<sup>[6]</sup> en HEAs con estructura de mayor eficiencia de empaquetamiento atómico (APE). La HEA con una estructura FCC generalmente tiene mayor APE que aquel con una estructura BCC. A medida que se añade más Al, la tensión a nivel atómico aumenta demasiado como para tolerarla, lo que provoca una transición a la estructura BCC con un APE más bajo, lo que disminuirá la energía de deformación y reducirá la energía libre de Gibbs.

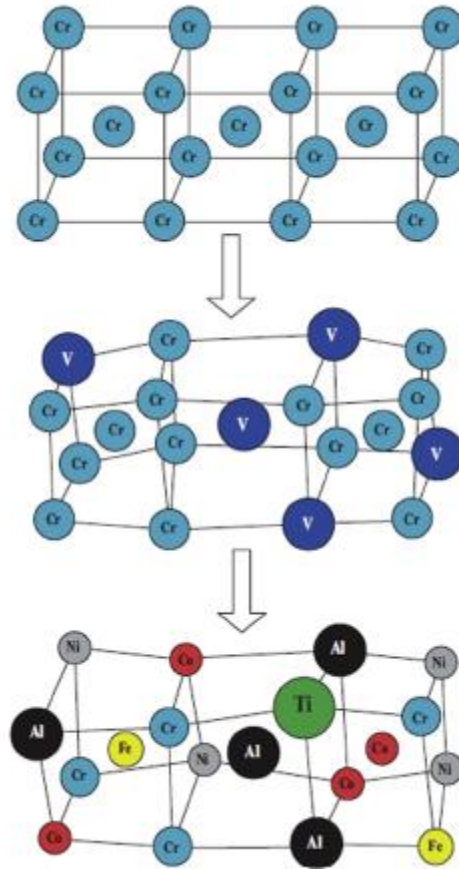


Figura 7: Ilustración esquemática de la estructura cristalina BCC: (a) red perfecta (tomé Cr como ejemplo); (b) red distorsionada causada por un componente adicional con diferente radio atómico (tomé una solución sólida de Cr-V como ejemplo); (c) red gravemente distorsionada causado por muchos tipos de átomos de diferentes tamaños distribuidos aleatoriamente en la red cristalina, con la misma probabilidad de ocupar los sitios de red en soluciones sólidas de múltiples componentes.<sup>[19]</sup>

## 1.4 Propiedades Mecánicas.

### 1.4.1 Dureza.

La dureza es una de las formas más convencionales para describir las propiedades mecánicas de los materiales metálicos. Se define como la oposición que presenta un material a ser rayado o penetrado por otro cuerpo sólido. La prueba de dureza Vickers se puede hacer de forma rápida y eficientemente, sin la necesidad de un gran volumen

de muestra. Las HEAs presentan valores de dureza con una amplia variación de 140 a 900 HV, dependiendo de los sistemas de aleación y métodos de procesamiento usados.

Los valores de dureza de las veinte HEAs más estudiadas en comparación con las aleaciones convencionales, se muestran en la figura 8. La dureza cambia ampliamente de cada sistema de aleación. Tomando como referencia el sistema de aleaciones AlCoCrCuFeNi, los valores de dureza varían de 154 a 658 HV, esta variación depende fuertemente de las composiciones químicas exactas, los métodos de fabricación y los consecuentes procesos de tratamiento térmico. Sin embargo, los valores de dureza de las HEAs fabricados principalmente con fase cúbica centrada en las caras (es decir, CoCrFeNi, CoCrFeNi y CoCrFeMnNi) son generalmente bajos a temperatura ambiente, pero aquellos que contiene cantidades apreciables de Al y Ti son generalmente altos, debido a la formación de fases más estables. Por lo tanto, la selección de elementos, el porcentaje de cada uno de ellos y la elección de métodos de procesamiento, es decisivo para determinar la dureza de las HEAs.<sup>[10]</sup>

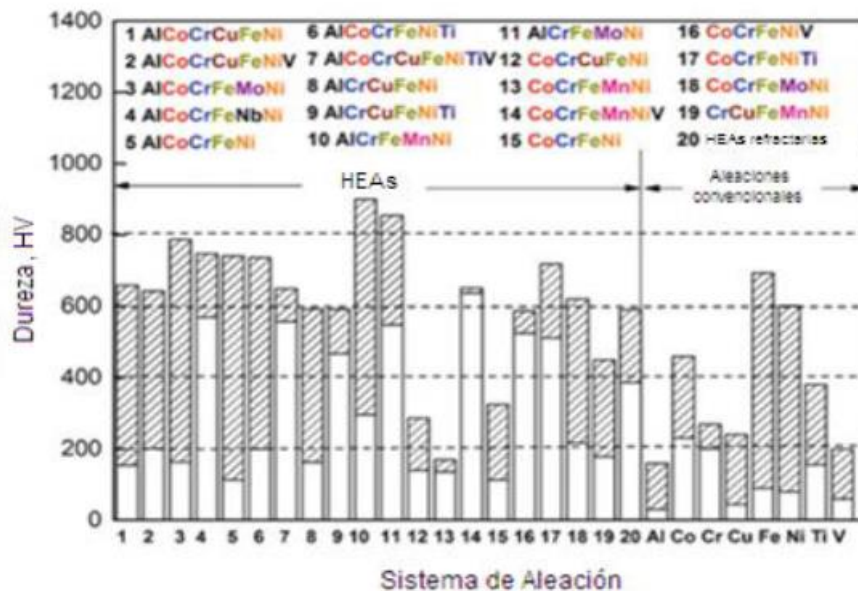


Figura 8. Valores de dureza Vickers (HV), de las 20 HEAs más estudiadas, éstas se comparan con las aleaciones convencionales, tales como base Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Ti y V<sup>[10]</sup>

## Capítulo 2: Metodología Experimental

### 2.1 Cálculo de Composición (%en masa)

Se fabricaron tres lingotes, cada uno con las siguientes composiciones en fracción atómica: 0.1 ,0.2 y 0.3 de Ti. Con esto se obtuvieron  $Al_{0.225}Cr_{0.225}Mo_{0.225}Zr_{0.225}Ti_{0.1}$ ,  $Al_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}$  y  $Al_{0.175}Cr_{0.175}Mo_{0.175}Zr_{0.175}Ti_{0.3}$ .

Cálculos de la composición:

$x=20$ , 20% atómico de Ti, es decir; 20% Al, 20%Cr, 20% Mo. 20%Zr y 20%Ti.

A partir de la expresión  $\sum f_x \left( \frac{m_x}{N_A} \right)$ , donde  $f_x$  es fracción atómica de cada elemento ,(en este ejemplo sería el valor de 0.20 ) $m_x$  masa molecular de cada elemento ,  $N_A$  es el número de Avogadro y se calcularon los % en masa .Para obtener los gramos de cada elemento para un lingote de 15g se multiplicó el % en masa por la masa total de la aleación.

**Tabla 1: Cálculo de la aleación 1 – Al-Cr-Mo-Zr-Ti.**

Elemento	Masa Atómica (g/mol)	%wt	Masa(g)	Moles	%Molar	Átomos	%Atómico	Fracción Atómica
Al	26.9810	9.39	1.41	0.35	22.50	2.09E+23	22.50	0.23
Mo	95.9400	33.38	5.01	0.35	22.50	2.09E+23	22.50	0.23
Ti	47.8670	7.40	1.11	0.15	10.00	9.31E+22	10.00	0.10
Zr	91.2240	31.74	4.76	0.35	22.50	2.09E+23	22.50	0.23
Cr	51.9960	18.09	2.71	0.35	22.50	2.09E+23	22.50	0.23
Total		100.00	15.0	1.55	100.00	9.31E+23	100.00	1.00

**Tabla 2: Cálculo de la aleación 2 - Al-Cr-Mo-Zr-Ti.**

Elemento	Masa Atómica (g/mol)	%wt	Masa(g)	Moles	%Molar	Átomos	%Atómico	Fracción Atómica
Al	26.9810	8.59	1.29	0.32	20.00	1.92E+23	20.00	0.20
Mo	95.9400	30.55	4.58	0.32	20.00	1.92E+23	20.00	0.20
Ti	47.8670	15.24	2.29	0.32	20.00	1.92E+23	20.00	0.20
Zr	91.2240	29.05	4.36	0.32	20.00	1.92E+23	20.00	0.20
Cr	51.9960	16.56	2.48	0.32	20.00	1.92E+23	20.00	0.20
Total		100.00	15.0	1.59	100.00	9.59E+23	100.00	1.00

**Tabla 3: Cálculo de la aleación 3 - Al-Cr-Mo-Zr-Ti.**

Elemento	Masa Atómica (g/mol)	%wt	Masa(g)	Moles	%Molar	Átomos	%Atómico	Fracción Atómica
Al	26.9810	7.75	1.16	0.29	17.50	1.73E+23	17.50	0.18
Mo	95.9400	27.55	4.13	0.29	17.50	1.73E+23	17.50	0.18
Ti	47.8670	23.57	3.53	0.49	30.00	2.96E+23	30.00	0.30
Zr	91.2240	26.20	3.93	0.29	17.50	1.73E+23	17.50	0.18
Cr	51.9960	14.93	2.24	0.29	17.50	1.73E+23	17.50	0.18
Total		100.00	15.0	1.64	100.00	9.88E+23	100.00	1.00

## 2.2 Preparación de Cargas

Los elementos utilizados fueron de alta pureza es decir: Al 99.98%, Cr 99.9%, Mo 99.9%, Ti 99.99% y Zr 99.99% . Considerando un masa de 15g para cada fundición. Dichas aleaciones fueron pesadas en un balanza Velab modelo VE-1000 con una resolución de 0.001g (Figura 9).



Figura 9: Balanza electrónica.

## 2.3 Fundición

Para fundir las aleaciones se utilizó un horno de arco eléctrico Arc Melter AM de la marca Edmund Bühler GmbH (Figura 10). Previo al encendido del horno se realizó un pre- vacío con una bomba mecánica de 0.0213 torr, posteriormente se empleó una bomba difusora para lograr un vacío menor a próximamente de  $8.66 \times 10^{-5}$  torr, esto con la única finalidad de tener una atmósfera libre de impurezas como el oxígeno que ocasiona inclusiones en la aleación a fabricar.



*Figura 10: Horno de arco eléctrico.*

Una vez logrado este nivel de vacío se procedió a inyectar Ar, se hicieron dos aleaciones maestras, es decir, una aleación compuesta por Mo-Zr en un crisol y Al-Cr-Ti en otro crisol (Figura 11). Esto debido a tres razones: a) debido al elevado punto de fusión del Mo ( $2,623\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se aleó con el Zr. Con esto, la aleación Mo-Zr tendrá un menor punto de fusión (aprox.  $1,550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (figura12), llegando un punto de transformación eutéctica b) evitar que se volatilizaran algunos elementos con bajo punto de fusión como el Al y c) lograr una aleación químicamente homogénea.



Figura 11: Cámara de horno de arco eléctrico se observan las cargas antes de fundirse (Mo- Zr, Al-Cr-Ti).



Figura 12: Cámara de horno de arco eléctrico se observan las aleaciones maestras fundidas (Mo-Zr, Al-Cr-Ti).

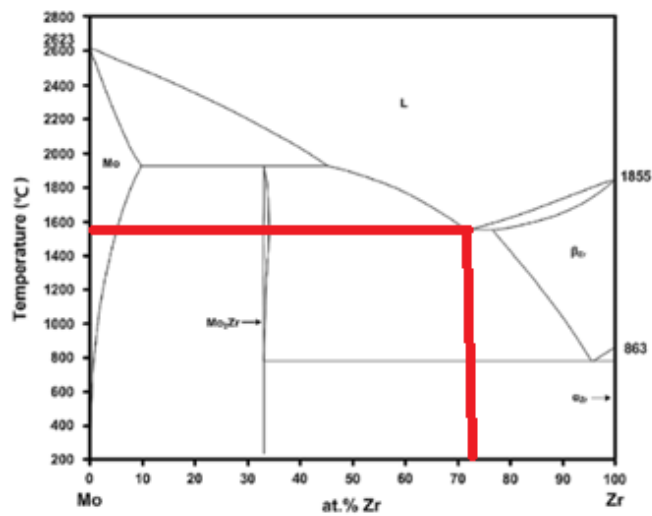


Figura 13: Diagrama de fase Mo-Zr. [20]

## 2.4 Barras cilíndricas por colada por succión.

Una vez obtenida la aleación quíntaria dentro de la cámara del horno, se coloca el lingote obtenido encima del molde, también dentro de la cámara se dispone de un lingote de titanio, el cual su función es como material de sacrificio para absorber el oxígeno remanente. En la parte inferior del plato de cobre del horno se encuentra una pequeña malla para evitar que el material ingrese a la bomba de vacío. La presión de la cama de succión se ajusta de manera empírica ya que este paso depende de gran manera del material a trabajar. Obteniendo barras cilíndricas de 4cm aproximadamente de la colada por succión. (Figura 14).



Figura 14: Barra cilíndrica de la aleación  $Al_{0.225}Cr_{0.225}Mo_{0.225}Zr_{0.225}Ti_0$ .

## 2.5 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 15 se muestra un ejemplo del equipo Bruker D8, con el que se identificaron las fases en los tubos por medio de difracción de Rayos X. Para esto las barras cilíndricas obtenidas se hicieron cortes de 1 cm y se pulieron hasta llevar a espejo una de las caras (figura16), con el objetivo de obtener una superficie plana para cumplir con la ley de Bragg. Se caracterizaron 3 cilindros por cada colada de fundición mediante difracción de Rayos X con una lámpara de Cu y con un intervalo de  $2\theta$  de 30 a 110.





Figura 15: Equipo Bruker D8.<sup>[21]</sup>



Figura 16: Barra cilíndrica de la aleación  $Al_{0.225}Cr_{0.225}Mo_{0.225}Zr_{0.225}Ti_0$ .

## 2.6 Dureza Vickers

Para llevar a cabo el ensayo de dureza las piezas se montaron las muestras en resina epóxica y se pulieron a espejo con una secuencia de lijas de 240,320,400,600 y 1200 de tamaño de grano. En cada molde se colocaron 3 cilindros obtenidos por colada por succión. En la figura 17 se muestra el equipo Shimadzu HMV-G con el que se llevó a cabo los ensayos de microdureza a cada cilindro. El ensayo se realizó con una punta de diamante y se aplicó una carga de 980.7 mN por 15 segundos. El equipo cuenta con un microscopio óptico de 10x y 40x; para este ensayo se usó una resolución de 40x.



*Figura 17: Microdurómetro<sup>[22]</sup>.*

## **2.7 Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS)**

Las aleaciones (AlCrMoZr)<sub>100-x</sub>Ti<sub>x</sub> se caracterizaron cuantitativamente mediante la técnica de Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía (EDS) con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL modelo JCM-6000. Esta técnica ayuda no solamente a identificar la distribución elemental, sino también sus concentraciones y la formación de compuestos o fases. Para el análisis elemental se realizó un mapeo por medio de electrones dispersados.

## **2.8 Fluorescencia de Rayos X (FRX)**

Para analizar la composición química de las piezas, se llevaron a Análisis Químico Elemental en un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X y se utilizó un método de análisis “Titanium alloy”, este es un método de análisis semicuantitativo debido a que su penetración se encuentra en un rango entre 10- 15  $\mu\text{m}$ .

## Capítulo 3: Resultados y Discusión

### 3.1 Eficiencia de Proceso (Horno Eléctrico de Arco)

El material fue pesado antes y después del proceso de fundición por arco eléctrico. Cada muestra se refundió mínimo 5 veces, esto con el único objetivo de tener una mezcla homogénea en cada lingote. En la tabla (4) se muestran los pesos de los 3 lingotes para cada composición y su valor de eficiencia de cada proceso. Al pesar cada proceso (Aleación 1 HEA-1 (x=10) , Aleación 2 HEA-2 (x=20), Aleación 3 HEA-3 (x=30)) el porcentaje de eficiencia fue mayor a 99.0% esto debido a las condiciones de alto vacío y a la atmósfera controlada de Ar. Las pérdidas posiblemente sean por la evaporación de algunos elementos con bajo punto de fusión como el Al.

**Tabla 4: Eficiencia de proceso de horno de arco eléctrico (se presentan los pesos finales e iniciales de cada aleación)\***

Aleación 1	Colada 1	Colada 2	Colada 3
Peso inicial (g)	15.018	15.012	15.013
Peso final (g)	14.876	14.986	14.967
% de efectividad	99.054	99.826	99.693
Aleación 2	Colada 1	Colada 2	Colada 3
Peso inicial (g)	15.025	15.002	15.034
Peso final (g)	14.893	14.873	14.745
% de efectividad	99.121	99.140	98.077
Aleación 3	Colada 1	Colada 2	Colada 3
Peso inicial (g)	15.023	15.015	15.010
Peso final (g)	14.875	14.952	14.956
% de efectividad	99.014	99.580	99.640

\*El valor de X se refiere al % atómico de Ti.

### 3.2 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

A fin de conocer la composición química de las piezas de las aleaciones  $Al_{0.225}Cr_{0.225}Mo_{0.225}Zr_{0.225}Ti_{10}$ ,  $Al_{0.20}Cr_{0.20}Mo_{0.20}Zr_{0.20}Ti_{20}$ ,  $Al_{0.175}Cr_{0.175}Mo_{0.175}Zr_{0.175}Ti_{30}$  las aleaciones se llevaron a FRX (Tabla 5). Los resultados muestran que los valores obtenidos son muy cercanos a los valores teóricos. Existe una variación en los valores de Al posiblemente a la limitante de la técnica, también recordando que el análisis de Fluorescencia de Rayos X es una prueba semicuantitativa, esto quiere decir que los resultados obtenidos nos dan una incertidumbre de 3% de los valores reales. Con el objetivo de evaluar la diferencia de composición de los elementos, se tomó la pieza con mayor disparidad en composiciones y se calculó una diferencia porcentual empleando la fórmula que se presenta en la ecuación Ec. 12. El resultado indica que la composición química de la aleación se encuentra dentro de la composición deseada, ya que la diferencia no es significativa.

**Tabla 5: Resultados de Fluorescencia de Rayos X.**

	$(AlCrMoZr)_{22.5} Ti_{10}$	$(AlCrMoZr)_{20} Ti_{20}$	$(AlCrMoZr)_{17.5} Ti_{30}$
Elementos	% wt	% wt	% wt
Al	10.65	11.07	8.29
Cr	17.82	17.95	14.17
Mo	32.64	27.25	25.66
Ti	7.81	15.92	24.68
Zr	29.84	26.31	25.33
Otros	1.24	1.50	1.87

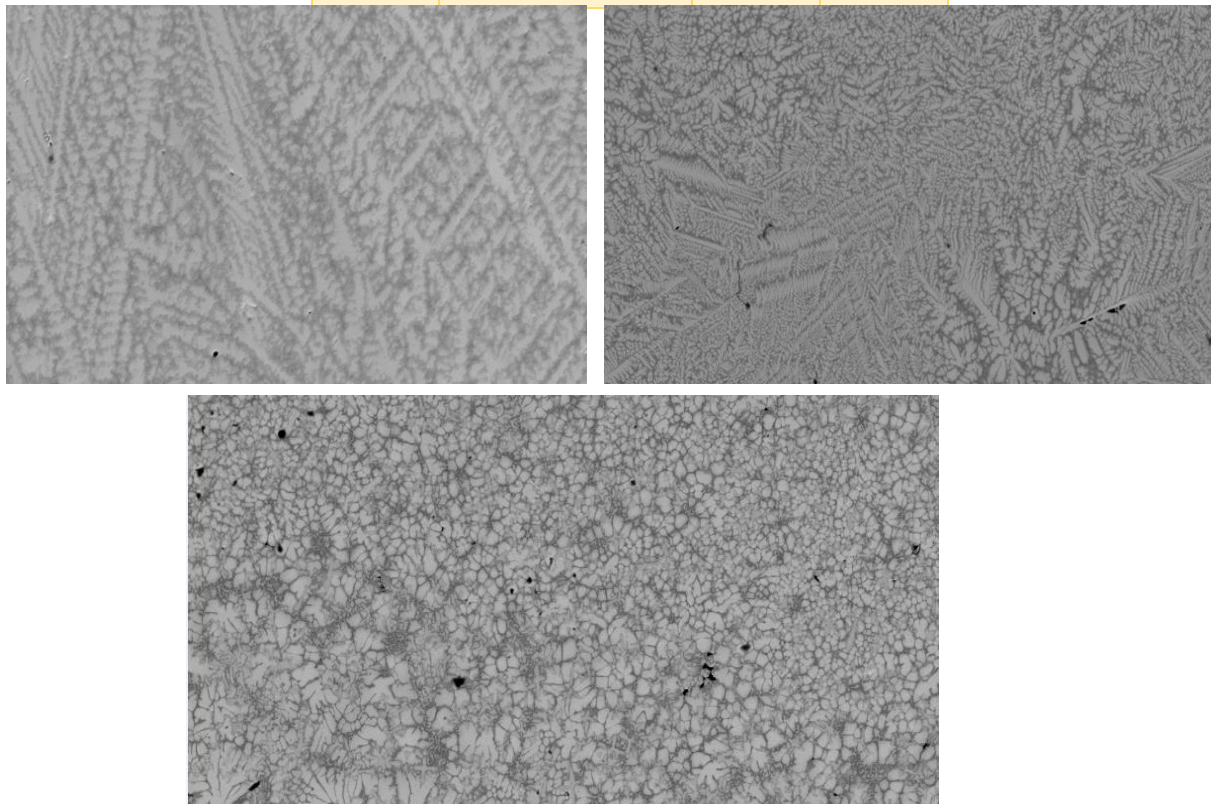
$$\% \text{ de eficiencia} = \frac{8.29 - 7.75}{7.75} \times 100 = 6.97\% \quad (12)$$

### 3.3 Análisis Microestructural

En la figura 18 se muestran las microestructuras de las 3 muestras de colada. En a) encontramos dos fases con crecimiento exclusivamente dendrítico b) brazos dendríticos c) crecimiento globular. Con ayuda del software “Image J”, se determinó la cantidad en porcentaje (%vol.) de la matriz (fase 1) y la segunda fase Zr(Cr Al) presentes en las muestras, lo cual se resumen en la tabla 6.

**Tabla 6: Porcentajes de fase determinados por Image J.**

Muestra	Aleación	% Fase 1	% Fase 2
1	(AlCrMoZr)22.5Ti10	8	92
2	(AlCrMoZr)20Ti20	5	95
3	(AlCrMoZr)17.5Ti30	15	85



*Figura 18: Evolución microestructural de las muestras fundidas. a)  $Al_{0.225}Cr_{0.225}Mo_{0.225}Zr_{0.225}Ti_{0.1}$ , b)  $Al_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}$  y c)  $Al_{0.175}Cr_{0.175}Mo_{0.175}Zr_{0.175}Ti_{0.3}$ .*

### 3.4 Difracción de Rayos X

Mediante el software “HighScore Plus” se identificaron las fases. En la figura 19 se presentan tres patrones, el primero correspondiente a la aleación  $Al_{0.225}Cr_{0.225}Mo_{0.225}Zr_{0.225}Ti_{0.10}$  donde se observan dos fases: Mo en solución sólida y la solución sólida Zr(CrAl). En el difractograma no se observa un pico característico del Ti, elemento conocidos por tener dimorfismo. Su ausencia indica que este elemento entró en solución con algunas de las fases mencionadas. Para determinar la fase en la que se encuentra el Ti, se analizó el diagrama Mo en Ti .

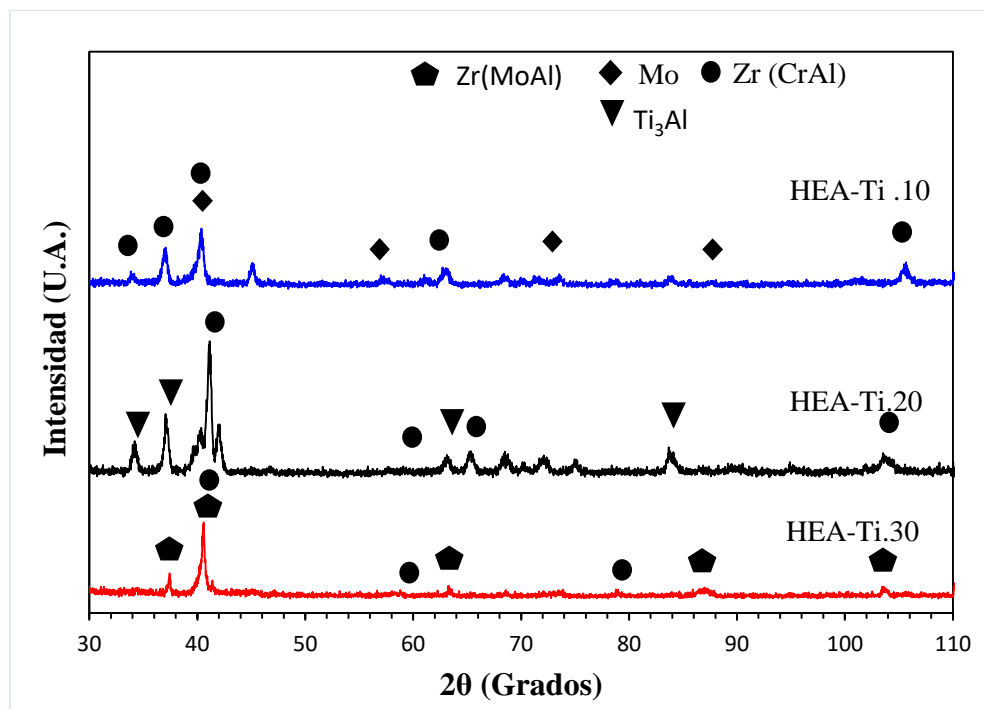


Figura 19: Patrones de rayos X de las muestras.

De acuerdo con el diagrama de fases al equilibrio de Mo-Ti, para una composición de 10% at. de Ti (figura20) la única fase debería ser la solución sólida de Mo-Ti ( $\beta$  Ti). Al no tener presencia de  $\alpha$  Ti se puede explicar que el proceso de fundición permitió el reacondo cristalino, favoreciendo así la transformación de  $\alpha$  Ti a  $\beta$  Ti.

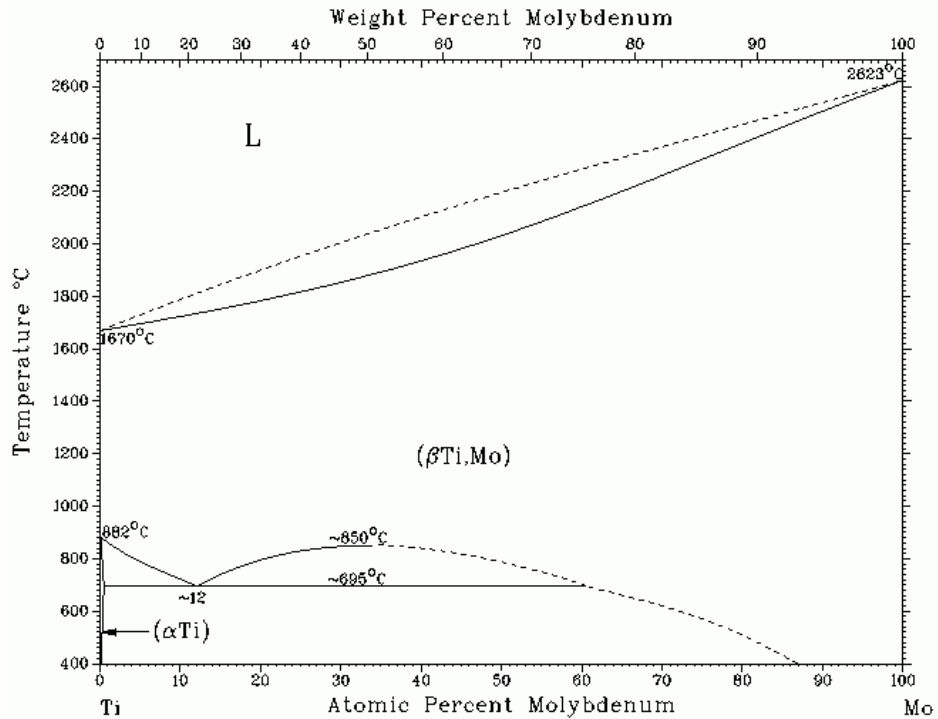


Figura 20: Diagrama de fases Ti- Mo <sup>[23]</sup>

Por su parte la segunda aleación equiatómica ( $\text{Al}_{0.20}\text{Cr}_{0.20}\text{Mo}_{0.20}\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.20}$ ) presenta dos fases sólidas :  $\text{Zr}(\text{CrAl})$  y un intermetálico,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . La ausencia del Mo nos indica que dicho elemento se encuentra en solución con las fases mencionadas. En este caso se revisó el diagrama de fases Mo-Zr a la concentración de 20 % at., la única solución sólida es Mo-Zr. Se llegó a este razonamiento debido a que dichos elementos se encuentran en el mismo periodo y el tamaño de radio atómico de Zr es de 1,60 Å y el Mo 1,39 Å lo cual facilita la difusión del Mo en el Zr.

Por último, la tercera aleación, ( $\text{Al}_{0.175}\text{Cr}_{0.175}\text{Mo}_{0.175}\text{Zr}_{0.175}\text{Ti}_{0.3}$ ) presenta dos fases sólidas:  $\text{Zr}(\text{MoAl})$  y  $\text{Zr}(\text{CrAl})$ . De igual manera que la aleación anterior, la ausencia de picos característicos de Mo en solución sólida nos indica que, dicho elemento se encuentra en solución sólida en la red cristalina del Zr.



### 3.5 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Por medio del MEB se caracterizó la evolución microestructural y un mapeo de composiciones. En dicho mapeo se observan los colores indicativos de cada elemento analizado Al, Cr, Mo, Ti y Zr. Las zonas negras indica la ausencia del elemento que está siendo analizado.

Al observar la distribución de los colores de las primeras dos aleaciones  $Al_{0.225}Cr_{0.225}Mo_{0.225}Zr_{0.225}Ti_{0.10}$ ,  $Al_{0.20}Cr_{0.20}Mo_{0.20}Zr_{0.20}Ti_{0.20}$  se concluye que la matriz de la pieza está formada por 3 elementos (Al,Cr,Mo) los cuales se encuentran homogéneamente distribuidos, no obstante, se observa en las figuras 21 y 22 un crecimiento laminar de titanio y zirconio.

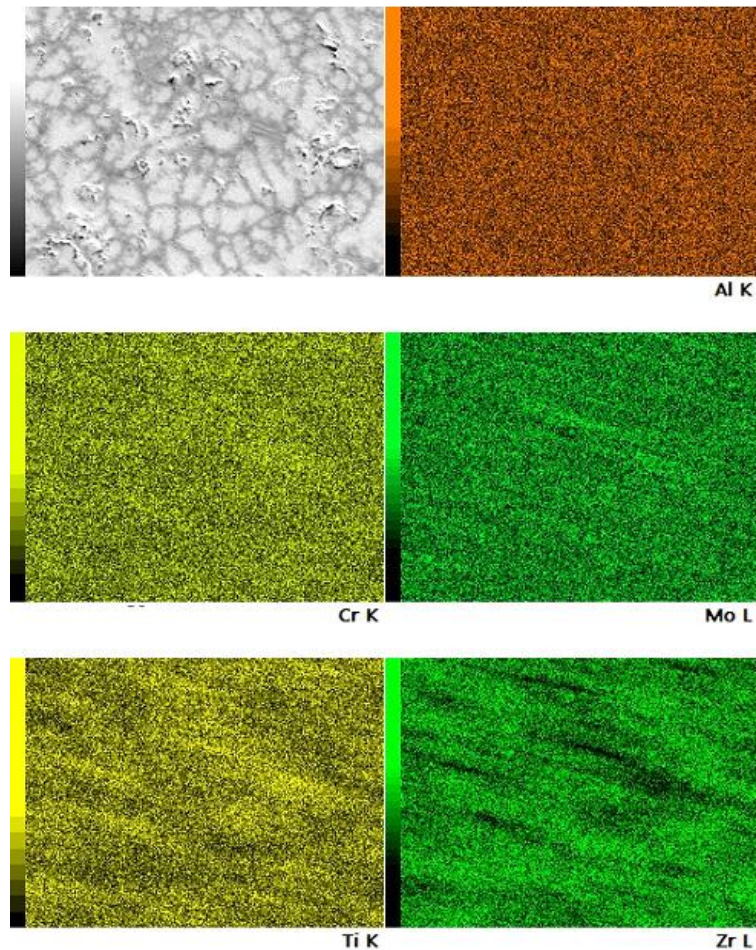
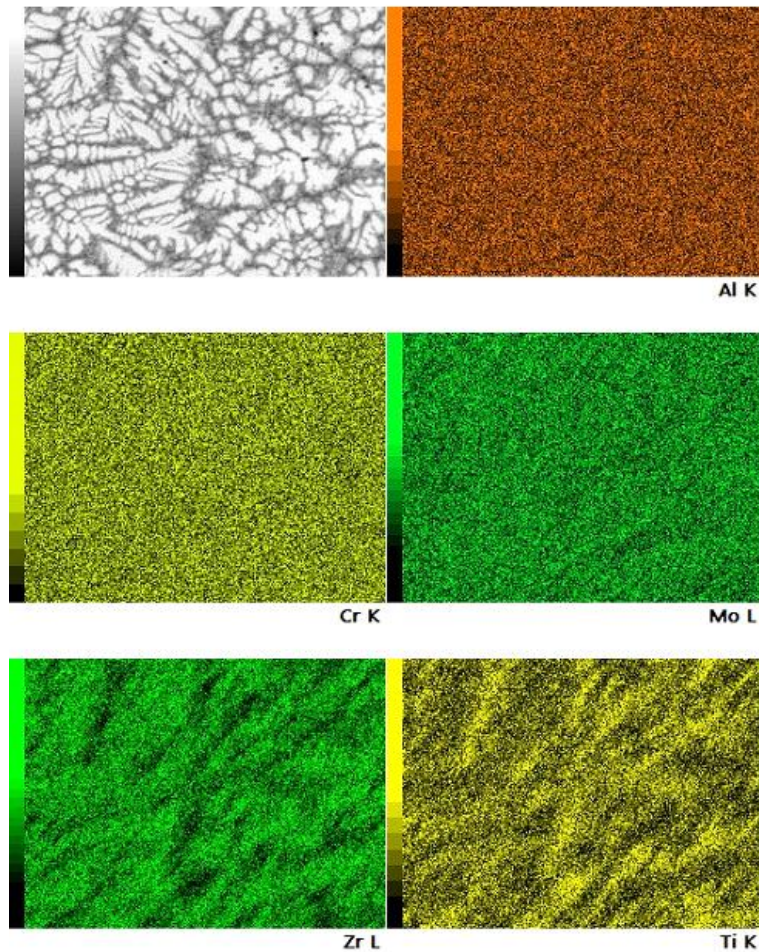


Figura 21: Mapeo EDS de las misma área para los elementos que compone la aleación  
( $Al_{22.5}Cr_{22.5}Mo_{22.5}Zr_{22.5}Ti_{10}$ )





*Figura 22: Mapeo EDS de las misma área para los elementos que compone la aleación ( $Al_{20}Cr_{20}Mo_{20}Zr_{20}Ti_{20}$ )*

Analizando la figura 23, correspondiente a la tercera aleación con el mayor contenido de titanio, podemos observar el cambio de crecimiento laminar a pétalos en Titanio, Molibdeno y Zirconio. Esto debido a la gran entalpía de mezcla que tiene el Ti y Mo, Zr.

La figura 23 muestra las composiciones químicas de estos brazos detriticos y las regiones entre dendritas de la aleación  $Al_{0.20}Cr_{0.20}Mo_{0.20}Zr_{0.20}Ti_{20}$ . Los resultados indican que los brazos dendríticos están enriquecidos por Mo y Zr, mientras las regiones entre dendritas están enriquecidas por Ti. Estos resultados (mapeo) evidenciaron que el elemento de aleación Ti se segregó entre dendritas.

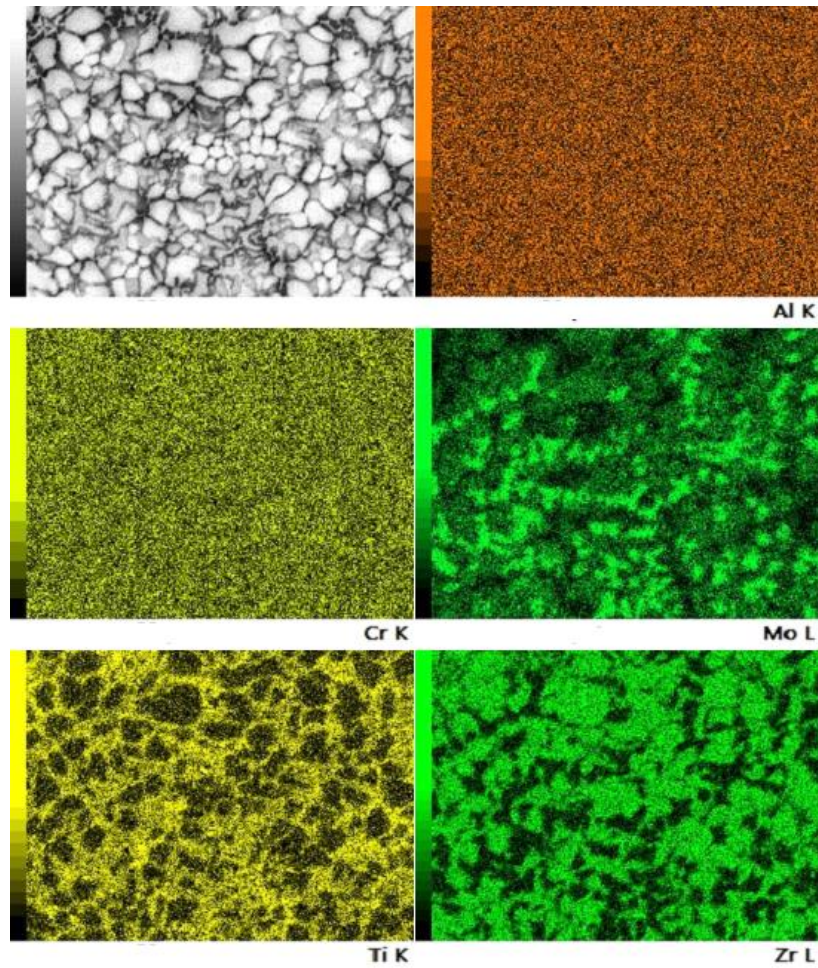
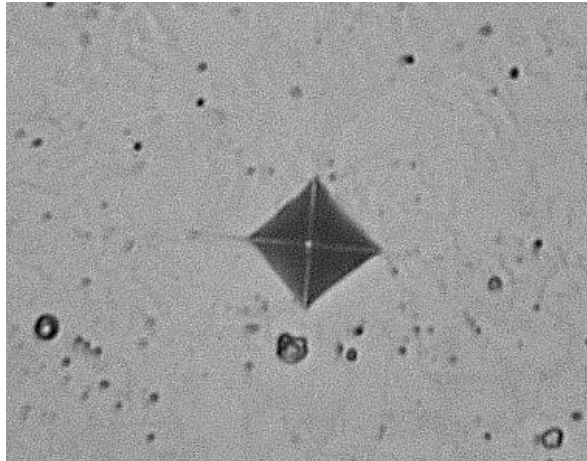


Figura 23: Mapeo EDS de las misma área para los elementos que compone la aleación( $Al_{17.5}Cr_{17.5}Mo_{17.5}Zr_{17.5}Ti_{30}$ ).

La segregación de elementos dúctiles como el Ti entre las regiones interdendríticas, favorece la deformación por compresión, por lo tanto, ésta a temperatura ambiente aumenta significativamente. [24]

### 3.6 Microdureza

Se midió la dureza para las aleaciones  $\text{Al}_{0.225}\text{Cr}_{0.225}\text{Mo}_{0.225}\text{Zr}_{0.225}\text{Ti}_{0.10}$ ,  $\text{Al}_{0.20}\text{Cr}_{0.20}\text{Mo}_{0.20}\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.20}$ ,  $\text{Al}_{0.175}\text{Cr}_{0.175}\text{Mo}_{0.175}\text{Zr}_{0.175}\text{Ti}_{0.30}$ . En la figura 24 se observa una indentación de 50  $\mu\text{m}$  con un aumento de 10x.



*Figura 24: Huella de la indentación de la aleación  $\text{Al}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$  en aumento 10X.*

Se obtuvieron intervalos de dureza de 413-755 HV. Se observó que para la aleación  $\text{Al}_{0.225}\text{Cr}_{0.225}\text{Mo}_{0.225}\text{Zr}_{0.225}\text{Ti}_{0}$  obtuvo el menor valor de dureza de 413HV. Por otro lado, se observa una mayor dureza en la aleación con porcentaje equimolar (aleación  $\text{Al}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ ), con un valor de 755 HV. Esto se debió a la presencia de un intermetálico ( $\text{Ti}_3\text{Al}$ ). Y finalmente en las muestras de la aleación  $\text{Al}_{0.175}\text{Cr}_{0.175}\text{Mo}_{0.175}\text{Zr}_{0.175}\text{Ti}_{0.3}$  existe un decremento en la dureza en comparación con la aleación  $\text{Al}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ .

Como se esperaba al introducir titanio al sistema aumento considerablemente la dureza conforme al incremento en la concentración del titanio esto lo podemos visualizar en la figura 25. En este caso no solamente se debe de considerar al titanio como precursor del aumento en la dureza sino también considerar el método de procesado que fue mediante fusión de arco eléctrico y solidificación rápida.

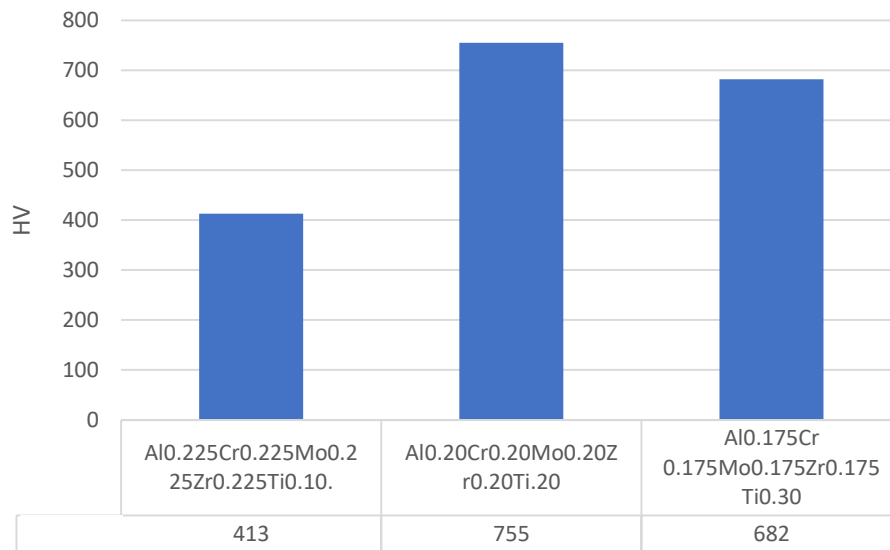


Figura 25: Representación gráfica de la microdureza Vickers de las aleaciones  $Al_{0.225}Cr_{0.225}Mo_{0.25}Zr_{0.225}Ti_{0.10}$ ,  $Al_{0.20}Cr_{0.20}Mo_{0.20}Zr_{0.20}Ti_{0.20}$ ,  $Al_{0.175}Cr_{0.175}Mo_{0.175}Zr_{0.175}Ti_{0.30}$ .

## Capítulo 4: Conclusiones

1. La síntesis de las aleaciones  $(AlCrMoZr)_{100-x}Ti_x$  fue exitosa usando un horno de arco eléctrico obteniendo dos fases: una matriz de  $Zr(CrAl)$  en las tres composiciones propuestas y  $Mo$ ,  $Al_3Ti$ ,  $Zr(MoAl)$ , respectivamente, para cada aleación.
2. El ensayo EDS muestra que las aleaciones obtenidas constan de dos fases:
  - ° Una matriz de composición  $Al$  y  $Cr$ .
  - ° Dendritas ricas en  $Mo$  y  $Zr$  con interdendritas ricas en  $Ti$ .
3. El efecto de la adición de  $Ti$  sobre las propiedades mecánicas de la HEA en efecto se puede interpretar en términos de un modelo de endurecimiento por solución sólida.
4. Se determinó que aleación  $Al_{20}Cr_{20}Mo_{20}Zr_{20}Ti_{20}$  tiene los mejores valores de dureza de 755 HV, esto debido a que forma un intermetálico ( $Ti_3Al$ ).
5. Se determinó que existen dos factores para la fabricación de las HEAs, la velocidad de enfriamiento y la alta entropía. Sin importar el mecanismo, un sistema de aleación con la capacidad de formar una solución sólida de alta entropía y/o una fase vítrea, abre la posibilidad de nuevas rutas para la fabricación de aleaciones de alta entropía.



## Referencias

- [1] C. Suryanarayana.A. Inoue (2011); "Bulk Metallic Glasses",.Pp:11-20.
- [2 ] Z. Nong,J, Zhu.R Zhao(2017); "Predition of structure and elastic propeties of AlCrFeNiTi system high entropy alloys" Intermetallics;Vol 86
- [3] Armendáriz-Mireles, et. al (2022). *Manufactura y caracterización de aleaciones de alta entropía* disponible en:[https://www.researchgate.net/publication/361705264\\_Manufactura\\_y\\_caracterizacion\\_de\\_aleaciones\\_de\\_alta\\_entropia](https://www.researchgate.net/publication/361705264_Manufactura_y_caracterizacion_de_aleaciones_de_alta_entropia)
- [4] Cui, Z. et. al (2020). *Atomic-Scale Mechanism Investigation of Mass Transfer in Laser Fabrication Process of Ti-Al Alloy via Molecular Dynamics Simulation*. University of Science and Technology Beijing, China. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2075-4701/10/12/1660>
- [5] Wang, S. (2013). *Atomic Structure Modeling of Multi-Principal-Element Alloys by the Principle of Maximum Entropy*. Chinese Academy of Sciences, Shenyang, China. Disponible en: <https://www.mdpi.com/1099-4300/15/12/5536>
- [6] Zhang, Y. et. al. (2014). *Microstructures and properties of high-entropy alloys*. Elsevier. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
- [7] Takeuchi, A., Inoue, A. (2000). *Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys : Special issue on bulk amorphous, nano-crystalline and nano-quasicrystalline alloys*. Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Japan. Disponible en: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans1989/41/11/41\\_11\\_1372/\\_pdf/-char/en](https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans1989/41/11/41_11_1372/_pdf/-char/en)
- [8] Yeh, J-W. (2006). *Recent progress in high-entropy alloys*. European Journal of Control. ResearchGate. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/245440481\\_Recent\\_progress\\_in\\_high-entropy\\_alloys](https://www.researchgate.net/publication/245440481_Recent_progress_in_high-entropy_alloys)
- [9] Cantor, B. et. al (2004). *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*. Materials Science and Engineering. ELSEVIER. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
- [10] Gao, M.C. et. al (2016). *High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications*. Springer.
- [11] Tsai, MH., Yeh, JW. (2014). *High-Entropy Alloys: A Critical Review*. Materials Research Letters. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/264159693\\_High-Entropy\\_Alloys\\_A\\_Critical\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/264159693_High-Entropy_Alloys_A_Critical_Review)

- [12] Yeh, J-W. et. al (2004). *Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements*. Metallurgical and Materials Transactions. ResearchGate. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/227237193>
- [13] Tsai, MH. (2013). *Physical Properties of High Entropy Alloys*. Department of Materials Science and Engineering. Entropy. Disponible en: <https://www.mdpi.com/1099-4300/15/12/5338>
- [14] Ranganathan, S. (2003). *Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails*. Current Science. Vol. 85. No 10. Disponible en: <https://www.scinapse.io/papers/41078916>
- [15] Yeh, J-W. et al. (2004). *Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes*. Advanced Engineering Materials. Disponible en: <https://oa.mg/work/10.1002/adem.200300567>
- [16] Hume-Rothery, W. et al. (1988). *The structure of metals and alloys*. The Institute of Metals. Carlton House Terrace. London, UK.
- [17] Ren, B. et al. (2010). *Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system*. Elsevier. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.183>
- [18] Guo, S. et al. (2011). *Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys*. Journal of Applied Physics. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.3587228>
- [19] Zhang, Y. et al. (2010). *Phase Change and Mechanical Behaviors of  $Ti_xCoCrFeNiCu_{1-y}$  Alloy High Entropy Alloys*. Journal of ASTM International. Disponible en: [https://www.researchgate.net/profile/YongZhang155/publication/358646423\\_Phase\\_Change\\_and\\_Mechanical\\_Behaviors\\_of\\_Ti\\_x\\_CoCrFeNiCu\\_1y\\_Al\\_y\\_High\\_Entropy\\_Alloys/links/620d35ec4be28e145c982119/Phase-Change-and-Mechanical-BehaviorsofTiXCoCrFeNiCu-1y-Al-y-High-Entropy-Alloys.pdf](https://www.researchgate.net/profile/YongZhang155/publication/358646423_Phase_Change_and_Mechanical_Behaviors_of_Ti_x_CoCrFeNiCu_1y_Al_y_High_Entropy_Alloys/links/620d35ec4be28e145c982119/Phase-Change-and-Mechanical-BehaviorsofTiXCoCrFeNiCu-1y-Al-y-High-Entropy-Alloys.pdf)
- [20] ASM HANDBOOK “ Alloy Phase Diagrams “Volume 3 ;1992
- [21] D8 ADVANCE ECO - Difractómetro de rayos X by Bruker AXS GmbH | DirectIndustry. (s. f.). <https://www.directindustry.es/prod/bruker-axs-gmbh/product-30028-1821023.html>
- [22] HMV-G21 Series/HMV-G21 FA Type/HMV-G20 Series | SHIMADZU (Asia Pacific) Pte. Ltd. (s. f.). <https://www.shimadzu.com.sg/an/sap/products/hard-visco/hmv-g21.html>
- [23] Diagrama de Fase del Sistema Mo-Ti. Consultado en: <https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/Mo-Ti.php>

[24] Z.D .Han , N. Chen (2017) “ Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys” *Intermetallics* Vol. 84 P.p: 153-157