Universidad Rey Juan Carlos

GRADO EN INGENIERIA DE MATERIALES

Curso académico 2018/19

Trabajo Fin de Grado

NUEVAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA AlCrFeMnTi(Ni)

Autora: Dámaris Solís Barragán

Directores:

Pablo Pérez Zubiaur – Departamento de Metalurgia Física (CENIM-CSIC)

Mª Dolores Escalera Rodríguez – Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de los Materiales y Tecnología Electrónica (URJC)

Julio de 2019

Universidad Rey Juan Carlos

DOCUMENTO DE ORIGINALIDAD DE TRABAJO FIN DE GRADO

Universidad Rey Juan Carlos

(*) A rellenar e incluir solo por los alumnos matriculados en los Dobles Grados ofertados por la ESCET.

La alumna Dámaris Solís Barragán con DNI 49052708-X matriculada en el Doble Grado de Ingeniería de Materiales e Ingeniería de la Energía, que presenta el TRABAJO FIN DE GRADO correspondiente al Grado en Ingeniería de Materiales titulado Nuevas Aleaciones de Alta Entropía AlCrFeMnTi(Ni)

Declara que al menos el 80% de la memoria de TRABAJO FIN DE GRADO es original y no presenta solapamiento con el otro Trabajo Fin de Grado defendido o por defender.



Fecha y Firma: 09/07/2019.

Agradecimientos.

En primer lugar, gracias a todas las personas del CENIM que han hecho posible este trabajo, especialmente a Pablo, Edurne, Judith, Paloma, Antonio, Martin y Gerardo por concederme esta oportunidad y por enseñarme tanto.

Gracias también a Lola, mi tutora de la universidad, por empujarme a realizar una de las mejores experiencias de mi vida, irme de Erasmus, y por su cercanía siempre.

Por supuesto, gracias a mis padres, Moi “Pequeño” y Mamen, y a mis hermanos, Moi y Patri, por aguantarme este año. Gracias por los abrazos, los cafés y las charlas reparadoras. Este trabajo es más vuestro que mío.

No pueden faltar los agradecimientos a todos mis amigos, ¡qué son puro *Rock and Roll*!

Y, por último, gracias a mi mejor amigo, Nico, por ser mi lugar de meditación.

Resumen.

En el presente trabajo se realiza la caracterización de tres aleaciones de alta entropía, dos de ellas constituidas por cinco elementos (Al, Cr, Fe, Mn y Ti) y una tercera que, además de contener estos cinco elementos, incluye al níquel. La elección de los elementos constituyentes de la aleación, así como de sus respectivas concentraciones atendió, principalmente, a una serie de criterios empíricos que permiten evaluar de una forma aproximada la posibilidad de estabilizar una mezcla con todos los elementos en solución sólida, con entropías de mezcla (ΔS_{mix}) entre 12 y 17,5 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, y conseguir con ello un material con elevadas propiedades mecánicas. Las adiciones de aluminio y titanio contribuyen a reducir la densidad de la aleación, mientras que las adiciones de cromo, hierro y manganeso tenderían a estabilizar una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC). La inclusión de cromo, además, favorecería la generación de una capa pasiva que ofrezca una elevada resistencia frente a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas. Bajo estas consideraciones, se seleccionaron las siguientes aleaciones:

HEA C_1: $Al_5Cr_{30}Fe_{30}Mn_{30}Ti_5$

HEA C_2: $Al_{10}Cr_{30}Fe_{25}Mn_{30}Ti_5$

HEA C_3: $Al_5Cr_{35}Fe_{25}Mn_{25}Ti_5Ni_5$

Todas las ellas fueron fabricadas por fusión en un horno de arco y caracterizadas mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X con radiación sincrotrón y ensayos de dureza Vickers. Se evaluó, asimismo, su estabilidad térmica mediante ensayos calorimétricos combinados con medidas simultáneas de difracción de rayos X con radiación sincrotrón.

Los resultados demostraron que todas las aleaciones estabilizan fases BCC, con estructura monofásica en el caso de la aleación C_2, y bifásica en las aleaciones C_1 y C_3. Los ensayos calorimétricos desvelaron que la estructura de colada permanece estable hasta unos 800-900°C. Por encima de estas temperaturas, se produce la precipitación y crecimiento de una segunda fase BCC para la aleación C_2 y un aumento de la fracción en volumen de la fase BCC minoritaria en el material colado de las aleaciones C_1 y C_3. Todas las aleaciones poseen elevada dureza, excediendo en el peor de los casos, los 500 HV.

Índice

1. Objetivos. 1

2. Introducción. 2

2.1. Influencia termodinámica y factores geométricos. 2

2.2. Estado del arte. 7

2.3. Tipos de aleaciones de alta entropía. 9

2.4. Preparación de las aleaciones de alta entropía. 9

2.5. Vigilancia tecnológica. 10

3. Desarrollo experimental y metodología. 14

3.1. Cálculo de la composición de las HEAs. 14

3.2. Preparación de las HEAs. 17

3.3. Caracterización de las HEAs en estado de colada. 18

3.3.1. Microscopía óptica. 18

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido. 19

3.3.3. Medidas in situ de difracción de rayos X con radiación sincrotrón durante ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC). 20

3.3.4. Ensayos de dureza Vickers. 20

3.4. Tratamientos térmicos a las HEAs en estado de colada. 21

3.4.1. HEAs tratadas térmicamente a 1100°C 24h (en atmósfera de argón) + enfriamiento en horno 22

3.4.2. HEAs tratadas térmicamente a 1200°C 2h (en vacío) + temple. 22

3.4.3. HEA C_2 masiva. 23

4. Resultados y discusión. 25

4.1. Caracterización de las HEAs en estado de colada. 28

4.2. Caracterización de las HEAs tratadas térmicamente a 1100°C 24h (en atmósfera de argón) + enfriamiento en horno. 44

4.3. Caracterización de las HEAs tratadas térmicamente a 1200°C 2h (en vacío) + temple. 48

4.4. Caracterización de la HEA C_2 masiva. 52

4.5.1. Caracterización de la HEA C_2 masiva tratada térmicamente a 1200°C + temple. 53

4.5.2. Caracterización de las HEAs C_2 masivas tratadas térmicamente a 1200°C 45 minutos + forja (1 paso). 54

4.5.3. Caracterización de las HEAs C_2 masivas tratadas térmicamente a 1200°C 45 minutos + forja (más de 1 paso). 56

5. Conclusiones. 60

6. Bibliografía. 61

1. Objetivos.

El principal objetivo de esta investigación ha sido procesar nuevas aleaciones de alta entropía en la que todos los elementos que entran en la composición se encuentren en solución sólida en una única fase. Ello implica que los elementos posean entre sí bajas entalpías binarias de mezcla, es decir, escasa tendencia a formar compuestos entre ellos. Igualmente, se precisa que los tamaños atómicos no difieran demasiado entre los distintos elementos, evitando introducir grandes distorsiones que promuevan fenómenos de segregación. Esta tarea no es fácil, puesto que para que una aleación se considere de alta entropía, debe contener al menos 5 elementos con porcentajes atómicos comprendidos entre el 5 y el 35%, como se expone en el apartado introductorio de este trabajo.

En este estudio en particular, se pretende que las aleaciones sean potencialmente aplicables en el campo de la energía, donde se requieren materiales resistentes a la fluencia que trabajen a temperaturas de servicio muy elevadas y en ambientes agresivos. Cabe esperar que la combinación de elementos presente en las aleaciones estudiadas proporcione propiedades deseables para estas aplicaciones. Por una parte, las elevadas concentraciones de cromo, hierro y manganeso ayudarán a estabilizar una fase BCC en la que el endurecimiento por solución sólida confiera una elevada resistencia al material. Las pequeñas adiciones de aluminio y titanio contribuirán a rebajar la densidad de la aleación. Por último, el cromo y el aluminio serán los encargados de generar una capa protectora de óxido que permita a las aleaciones ser resistentes frente a la oxidación.

Las aleaciones se fabricaron mediante la técnica de fusión por horno de arco. Esta técnica ofrece diversas ventajas: i) Permite obtener pequeñas cantidades de material, por lo que se reduce el gasto en materiales para realizar el estudio. (ii) Las elevadas temperaturas que se pueden generarse en el arco, permite fundir elementos de elevado punto de fusión. (iii) Al estar el crisol de cobre refrigerado por agua, el enfriamiento es más rápido que en un proceso convencional de fusión y colada, facilitando la estabilización de una estructura en la que todos los elementos puedan retenerse en solución sólida durante la solidificación.

2. Introducción.

Existen dos definiciones válidas para las aleaciones de alta entropía o HEAs (*High Entropy Alloys*). En la primera, éstas se definen, esencialmente, como aquellas aleaciones que contienen al menos cinco elementos principales, cada uno de los cuales entra a formar parte con un porcentaje atómico comprendido entre el 5% y el 35%, formando una solución sólida. En la segunda, se definen como aleaciones que tienen entropías configuracionales mayores a 1,5R, sin importar si son monofásicas o multifásicas a temperatura ambiente. Es decir, la expresión $\Delta S_{conf} \geq 1{,}5R$ debe cumplirse, siendo la constante de los gases ideales $R = 8{,}314\ \frac{J}{mol \cdot K}$.

A partir de estas dos definiciones, se comprende que el principio básico detrás de las HEAs con múltiples elementos principales es poseer una alta entropía de mezcla, que consiga estabilizar una estructura en que se disuelvan todos los elementos, inhibiendo la formación de compuestos intermetálicos. Ello garantiza que la mayoría de estas aleaciones puedan ser sintetizadas, procesadas, analizadas y mecanizadas de manera viable [1].

2.1. Influencia termodinámica y factores geométricos.

El análisis termodinámico es verdaderamente importante a la hora de seleccionar las HEAs, puesto que es uno de los factores más determinantes para su diseño. En primer lugar, la formación de fases está controlada termodinámicamente por la energía libre de Gibbs (G), parámetro relacionado a su vez con la entalpía (H) y la entropía (S) mediante la siguiente ecuación, referida a la formación de aleaciones a partir de la mezcla de componentes elementales:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S_{mix} \quad (1)$$

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^{n} x_i ln x_i \quad (2)$$

Donde ΔG_{mix} es la energía libre de Gibbs de la mezcla, ΔH_{mix} es la entalpía de mezcla, T es la temperatura a la cual se han mezclado los diferentes elementos y ΔS_{mix} es la entropía de mezcla (configuracional, vibracional, electrónica y magnética). La Ecuación (2) es la ecuación de Boltzmann, que contiene la constante de los gases ideales $R = 8{,}314\ \frac{J}{mol \cdot K}$, siendo n el número de elementos y x_i la composición atómica de cada uno de ellos en tanto por uno. En cuanto a la entalpía de mezcla, puede ser estimada mediante:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^{n} 4 \Delta H_{AB}^{mix} x_i x_j \quad (3)$$

Siendo ΔH_{AB}^{mix} la entalpía de mezcla de las aleaciones binarias AB equiatómicas.

Simultáneamente, estas formaciones de fases están determinadas por el efecto geométrico o de tamaño atómico δ (ver ecuación 4), regido por las reglas de Hume-Rothery para soluciones sólidas binarias y las tres reglas empíricas para la formación de vidrios metálicos masivos o *Bulk Metallic Glasses* (BMGs) de Inoue [1]. Por un lado, las reglas de Hume-Rothery determinan que, si la diferencia entre radios atómicos supera el 15%, o la electronegatividad, estructura cristalina o número de valencia no son similares, solo es posible obtener la solubilidad parcial de la mezcla. Por otro lado, Inoue propuso tres reglas empíricas que determinan que se necesitan más de tres elementos para formar un BMG, una diferencia de radios atómicos mayor del 12% y una entalpía de mezcla negativa [2].

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} x_i \left(\frac{1 - r_i}{\sum_{j=1}^{n} x_j r_j} \right)^2} \qquad (4)$$

Donde r_i debe ser sustituido por los radios atómicos de cada elemento formador de la aleación.

La Figura 1 muestra gráficamente la estructura de varias aleaciones según su entalpía de mezcla y su diferencia de tamaños atómicos, reflejando mediante líneas discontinuas los límites en los que se estabiliza la solución sólida (S y S'), un BMG (B1 y B2) o una fase intermedia (C) [1].

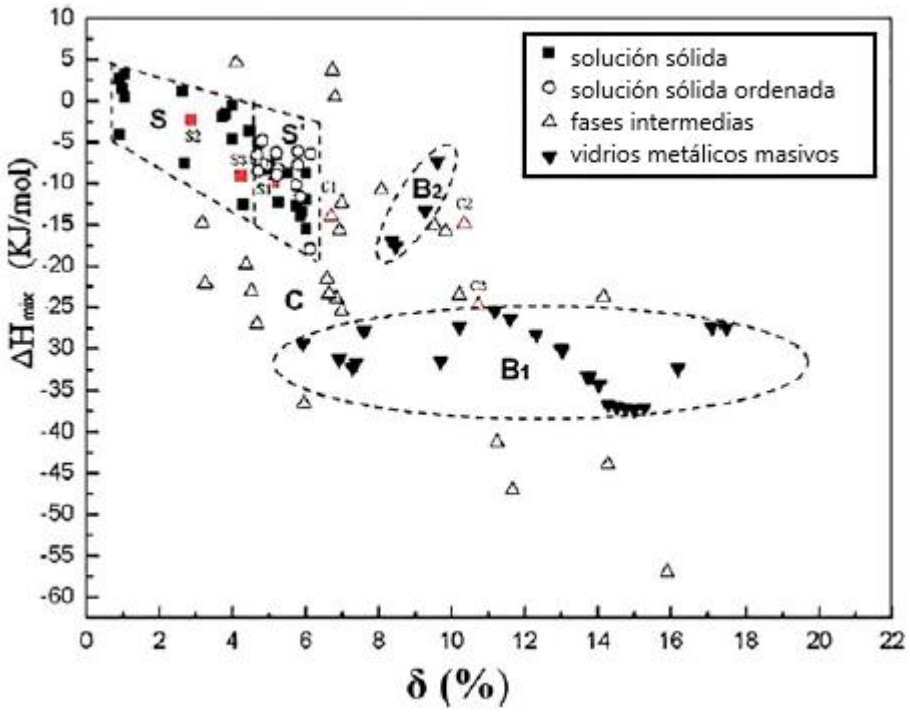


Figura 1. Estructura de las fases formadas en función de la entalpía de mezcla y la diferencia de tamaños atómicos en diferentes sistemas de aleaciones [1].

De acuerdo con la Ecuación (1), un aumento de temperatura provocaría la reducción de la energía libre de Gibbs y, como consecuencia, disminuiría la tendencia de ordenación y segregación durante el proceso de solidificación, dando lugar a que la solución sólida se forme más fácilmente y sea más estable que los intermetálicos u otras fases ordenadas. Para comparar el efecto de la entropía de mezcla, en la Figura 2 se muestra la misma gráfica que en la Figura 1, pero añadiéndole otro eje más para este parámetro. En ella, se puede observar cómo las HEAs son las que presentan la entropía de mezcla más elevada, reafirmando los criterios termodinámicos que las rigen [1].

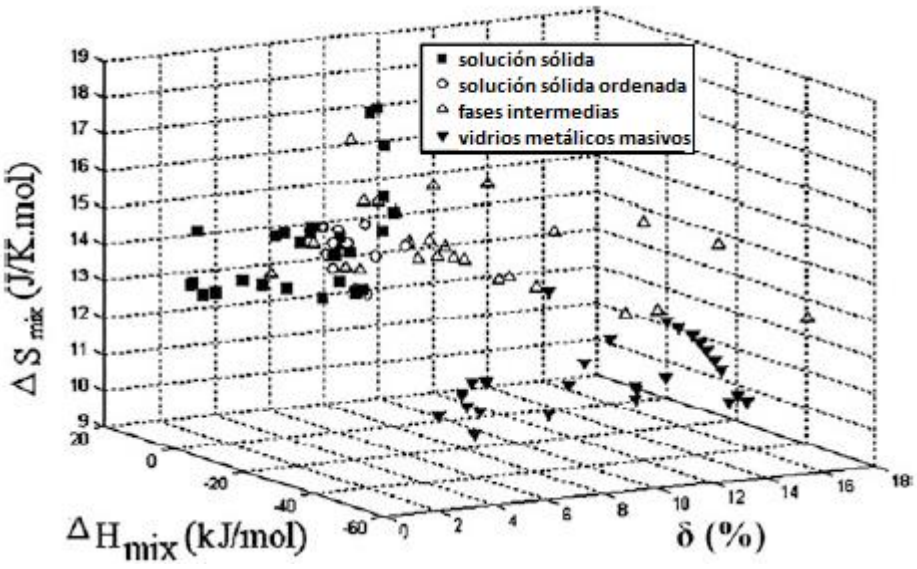


Figura 2. Estructura de las fases formadas en función de la entalpía de mezcla, la diferencia de tamaños atómicos y la entropía de mezcla en diferentes sistemas de aleaciones [1].

Las posibles soluciones sólidas formadas en las HEAs tienen normalmente estructuras cristalinas cúbicas centradas en las caras (FCC), cúbicas centradas en el cuerpo (BCC) o hexagonales compactas (HCP). Las fases FCC se caracterizan por una alta ductilidad y una baja resistencia mecánica, mientras que las BCC combinan elevados valores de dureza y resistencia, mucho mayores que las aleaciones FCC. La Figura 3 representa el valor de la entalpía de mezcla frente a δ para HEAs con diferentes estructuras. Se puede comprobar que las soluciones sólidas de tipo FCC aparecen con δ inferiores al 5 % mientras que las soluciones sólidas de tipo BCC requieren δ mayores, entre el 3 y el 6.5 % [1]. Además, está comprobado experimentalmente que existen elementos estabilizadores de ciertas fases. Por ejemplo, el aluminio, el cromo o el hierro estabilizan la fase BCC; mientras que el níquel y el cobalto, la FCC, y el titanio, la HCP [3]. En el caso del aluminio, al ser introducido en la aleación y poseer un radio atómico muy por encima del tamaño atómico de los metales de transición, introduce una gran energía de distorsión en la red, provocando que una estructura FCC pueda transformarse en una BCC a fin de disminuir el grado de empaquetamiento atómico del sistema [4].

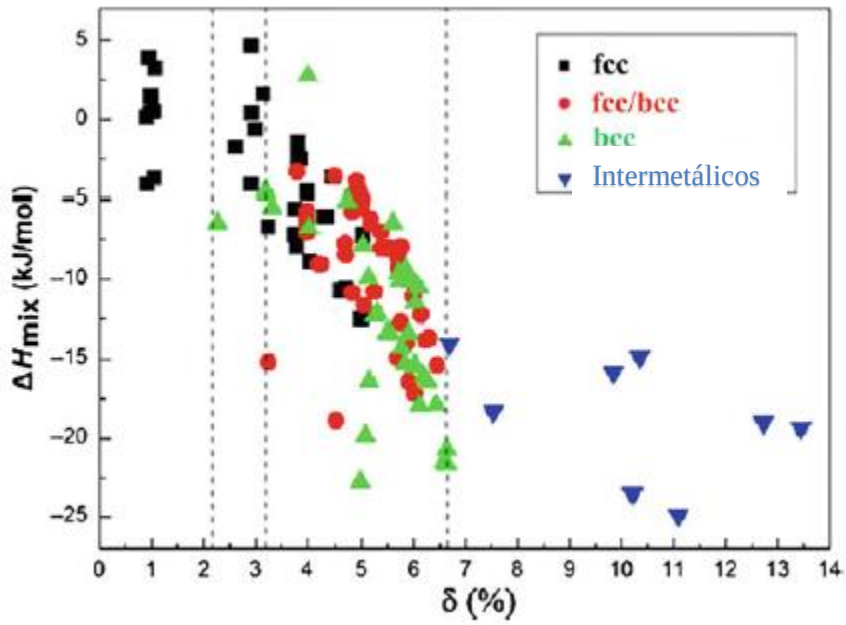


Figura 3. Estructuras cristalinas de las HEAs en función de la entalpía de mezcla y la diferencia de tamaños atómicos [1].

Existe un tercer parámetro denominado concentración de electrones o VEC, que se define como el número de electrones totales presentes en la mezcla (incluidos los electrones *d* que intervienen en la banda de valencia). La ecuación (5) es la utilizada para calcular este parámetro, siendo V_i el número de valencia de cada elemento. No obstante, el VEC es un criterio que sirve más bien para predecir el tipo de estructura que puede aparecer, aunque esto no implica que corresponda a una HEA monofásica.

$$VEC = \sum_{i=1}^{n} x_i V_i \qquad (5)$$

La validez de todos estos criterios necesita de la comprobación experimental para evaluar la capacidad de predicción de cada criterio. Así, se ha comprobado que la mayoría de las HEAs satisfacen, fundamentalmente, los criterios basados en la entalpía de mezcla y la diferencia de tamaños atómicos, cuando ΔH_{mix} está comprendido entre 5 y -15 kJ/mol y $\delta < 7\%$, respectivamente.

Por otro lado, en las HEAs que forman soluciones sólidas, las fases FCC ocurren para un VEC≥ 8, las BCC para un VEC<6,87, y una mezcla de fases FCC y BCC para 6,87≤ VEC< 8. Sin embargo, existen algunas excepciones que no siguen esta regla, en particular para los HEA que contienen Mn,

como es el caso de las aleaciones objeto de estudio, por lo que este parámetro es menos preciso que los criterios basados en la entalpía de mezcla y en la diferencia de tamaños atómicos [1].

2.2. Estado del arte.

En cuanto al desarrollo histórico de las aleaciones en general, la Figura 4 muestra un brevísimo repaso en función del aumento de la complejidad química de las mismas, señalando 2004 como el año donde nacieron las aleaciones de alta entropía:

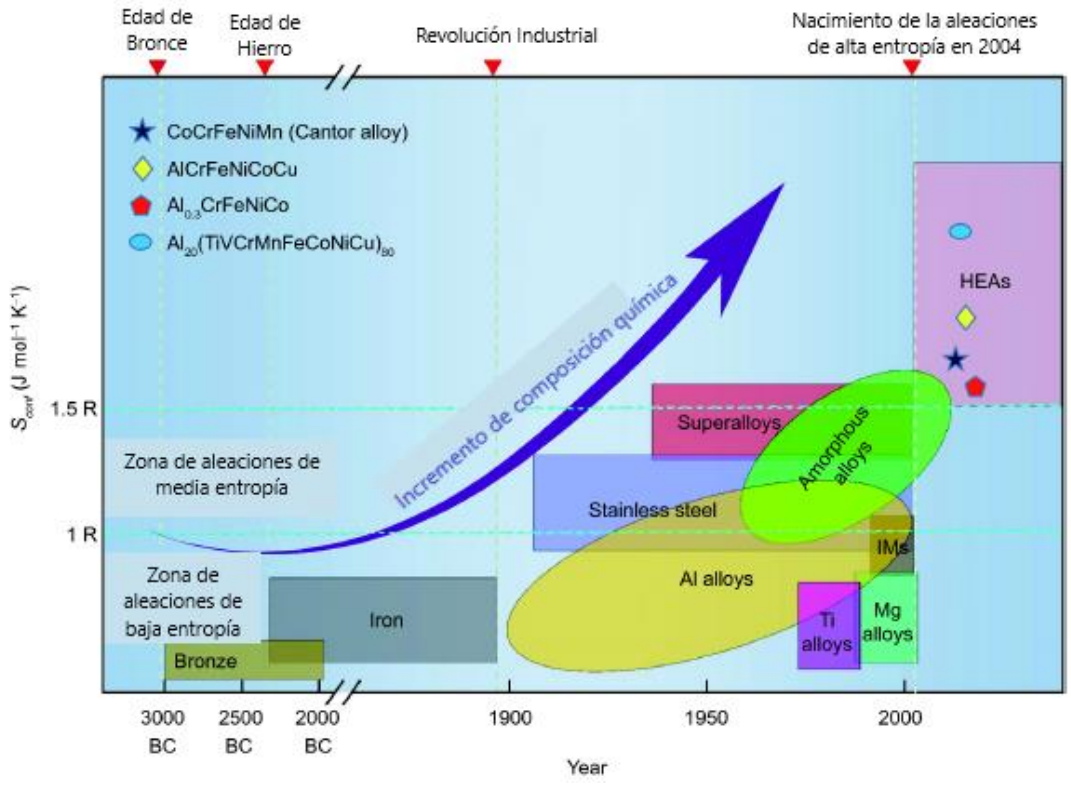


Figura 4. Tendencia creciente de la complejidad química o entropía de las aleaciones con el paso del tiempo [2].

Como se puede comprobar, la mayoría de las aleaciones son multicomponentes. Franz Karl Archard, un científico y metalúrgico alemán de finales del siglo XVIII, fue posiblemente el único investigador conocido y citado en la literatura por haber estudiado las aleaciones equimásicas multicomponentes, aunque no llegó a obtener materiales con buenas propiedades mecánicas, por lo que sus estudios no prosperaron. Incluso en la actualidad, no se fomenta la investigación y el desarrollo de aleaciones multicomponentes distintas de las que se basan en un elemento o compuesto principal. La información basada en diagramas de fase binarios o ternarios perpetúa este hecho, puesto que la mayoría de ellos muestran compuestos intermetálicos (IMs) o fases

intermedias (IPs). Si bien es cierto, los diagramas de fase cuaternarios no pueden existir en forma tridimensional, excepto cuando una o más variables son fijas, por lo que resulta difícil su representación e investigación.

En 2004, se realizaron dos publicaciones independientes, una por Jien-Wei Yeh en Taiwán y otra por Brian Cantor en Reino Unido, junto a otra dependiente, por S. Ranganathan en la India, encendiendo la investigación sobre un campo inexplorado. Surgió así un concepto de aleación completamente nuevo, las “aleaciones de alta entropía (HEAs)" o "aleaciones de elementos multiprincipales (MPEAs)".

Al principio, en 1981, Cantor inició una investigación sobre aleaciones equiatómicas multicomponentes junto a uno de sus estudiantes, Alain Vincent, y llegaron al resultado de que la aleación $Co_{20}Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Ni_{20}$, expresada en porcentaje atómico, estaba constituida por una sola fase FCC en la que los cinco elementos se mezclaban en solución sólida. Otro estudiante, Peter Knight, en la Universidad de Oxford en 1998, realizó estudios similares para una gama más amplia de aleaciones y su trabajo apoyó las conclusiones anteriores.

En 1995, Yeh comenzó a explorar el mundo de las MPEAs, asegurando que una alta entropía de mezcla podría mejorar la mezcla entre componentes y reducir el número de fases presentes en ella. Fue entonces cuando, con la ayuda del Prof. S.K. Chen, el estudiante K.S. Huang produjo con éxito el primer lingote de 100 g, en un crisol en forma de cuenco, enfriado por agua utilizando el método de fusión en arco. Tras este logro, alrededor de 40 aleaciones equiatómicas, cada una con 59 componentes, fueron preparadas por fusión en arco, realizándose investigaciones sobre la microestructura, dureza y resistencia a la corrosión de las mismas.

Entre los años 2000 y 2003, se publicaron cinco estudios sobre aleaciones masivas de alta entropía, analizándose su deformación y su comportamiento al desgaste, y dos estudios sobre películas delgadas de HEAs depositadas por pulverización de magnetrón y deposición térmica [1].

En febrero de 2004, Huang publicó su primer artículo sobre recubrimientos de aleaciones multiprincipales de Al-Si preparadas mediante el método de pulverización de plasma, demostrando su buena resistencia a la oxidación y a la abrasión hasta 1000°C [5]. Tres meses después, en mayo de 2004, Yeh publicó en la misma revista otro artículo relacionado con las aleaciones de alta entropía. En este documento, las prometedoras propiedades de estos materiales demostraron ser potencialmente adecuadas para muchas aplicaciones, desde herramientas, moldes, matrices y piezas mecánicas, hasta piezas anticorrosivas de alta resistencia en plantas químicas, fundiciones de

circuitos integrados e, incluso, aplicaciones marinas. Además, la tecnología de recubrimiento podría ampliar aún más las aplicaciones de las HEAs a las películas funcionales, como las de revestimiento duro y las barreras de difusión [6].

Simultáneamente, ese mayo de 2004, Ranganathan viajó a Taiwán para visitar a Yeh con el fin de entender y discutir más a fondo las HEAs. En noviembre de 2005, invitó a Yeh y a S.K. Chen a asistir al simposio internacional "Fronteras en el diseño de materiales 2005", celebrado en el Instituto Indio de Tecnología de Madrás en Chennai, India. Allí, Yeh incidió sobre el novedoso concepto de las aleaciones de alta entropía y los consecuentes desafíos y oportunidades frente a los que se enfrentaba la comunidad científica [7]. Desde entonces, el concepto de aleación de alta entropía se ha extendido profundamente, considerándose uno de los grandes retos de la actualidad en la investigación de materiales metálicos.

2.3. Tipos de aleaciones de alta entropía.

Las aleaciones de alta entropía o HEAs se dividen, básicamente, en dos grandes grupos: aleaciones basadas en metales de transición y aleaciones refractarias. Las primeras son todas aquellas formadas por elementos del bloque *d* de la tabla periódica, dentro de las cuales se engloban las aleaciones objeto de estudio, compuestas fundamentalmente de Co, Cr, Fe, Mn, V, Cu, Ti y Ni. En cambio, las HEAs refractarias deben contener Zr, V, Nb, Hf, Ta, W o Mo, y suelen adoptar una estructura cristalina BCC por debajo de su temperatura de fusión.

En el presente trabajo se estudiarán tres sistemas de aleaciones de alta entropía completamente novedosos, ya que contienen tres metales típicos de transición como el Cr, Mn y Fe, junto al titanio y al aluminio. La mayor novedad la constituye el emplear elementos como el Al y el Ti, con tamaños atómicos mucho mayores que los del Cr, Mn y Fe, por lo que la composición debe estar bien controlada para evitar valores elevados de δ.

2.4. Preparación de las aleaciones de alta entropía.

El descubrimiento de las HEAs está relacionado con el estudio de los vidrios metálicos masivos. Por tanto, el método de preparación de las HEAs ha sido heredero de las aleaciones amorfas. Se pueden distinguir tres rutas principales. (i) La ruta principal incluye las técnicas que implican la solidificación desde el estado fundido, como son la fusión por horno de arco, horno de resistencia eléctrica, horno por inducción o fusión con láser, además del revestimiento y la formación de redes por ingeniería láser (LENS). (ii) La segunda vía se lleva a cabo en estado sólido a partir de polvos que son sometidos a procesos de molienda o aleado mecánico, que introduce todos los elementos en solución sólida por la enorme deformación aplicada. Si se requiere un material masivo, los polvos

deformados necesitarán una etapa posterior de consolidación. (iii) La última ruta implica la obtención del material a partir de precursores gaseosos. Las técnicas más habituales son la deposición por pulso, por láser (PLD) y de capa atómica (ALD), junto al crecimiento epitaxial de haces moleculares (MBE) y la deposición en fase de vapor [10].

Sin embargo, de todos los métodos nombrados, la fusión por arco es la ruta de fabricación dominante para producir HEAs masivas ya que permite optimizar el proceso de fusión en aleaciones de gran complejidad composicional y en la que pueden emplearse elementos de elevados puntos de fusión. Para conseguir una buena homogeneización del material es preciso refundir el material al menos seis veces, por lo que la masa fundida es susceptible de experimentar fenómenos de segregación/disolución durante los ciclos de solidificación y enfriamiento. Dado que el material no es, generalmente, colado en una coquilla, las muestras en estado de colada suelen presentar los defectos propios de los materiales fundidos, tales como grietas, poros y tensiones residuales, así como gradientes composicionales y distribuciones anormales del tamaño de grano. Con el fin de obtener HEAs poseedoras de un buen comportamiento, el procesamiento posterior es esencial.

2.5. Vigilancia tecnológica.

En la actualidad, las aleaciones de alta entropía constituyen un campo muy activo de investigación, por lo que existe una gran cantidad de patentes recientes. A continuación, se resumen cinco ejemplos obtenidos a través de la base de datos PATENTSCOPE® (un motor de búsqueda de patentes nacionales e internacionales).

Tabla 1. Información de una patente relacionada con las aleaciones de alta entropía, obtenida a través de PATENTSCOPE®.

Título de la patente	**107557645. Aleación de alta resistencia, alta entropía y alta temperatura basada en una estructura BCC para la precipitación coherente de nanopartículas cúbicas.**
Fecha de publicación	09.01.2018
IPC (Clasificación Internacional de la Patente)	C22C 30/00 C22C 1/02
Número de solicitud	201710963089.5
Solicitante	DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
Resumen	La invención se refiere a una aleación de alta resistencia, alta entropía y alta temperatura basada en una estructura BCC para la precipitación coherente de nano partículas cúbicas y pertenece al campo técnico de los nuevos materiales. La aleación contiene Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Mo, Nb, Ta, Al, Ti y Zr, y la expresión del porcentaje atómico de la composición de la aleación es $Al_x(Ti, Zr)_y(Nb, Ta)_z(Cr, Mo, Fe)_m(Co, Ni)_n$, donde x=5-18%, y=0-55%, z=0-

	55%, m=0-60%, n=0-40%, y x+y+z+m+m+n=100%. Los índices de comportamiento del material son: resistencia a la tracción Sigma b=1200-2150 MPa y dureza HV=550-650 a temperatura ambiente; Sigma b=350-900 MPa y HV=120-350 a 700°C; Sigma b=200-450 MPa, y HV=70-200 a 1000°C. A través del diseño de la composición, se logra la organización y el control de la precipitación coherente de las partículas cúbicas de la BBC/B2, de modo que se garantiza la máxima mejora de la resistencia de la aleación y se mejora la resistencia a altas temperaturas, la resistencia a la fluencia, la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión de la aleación. La aleación es un tipo de aleación novedosa de alta temperatura.

Tabla 2. Información de una patente relacionada con las aleaciones de alta entropía, obtenida a través de PATENTSCOPE®.

Título de la patente	**WO/2019/08310. Aleación de alta entropía con plasticidad inducida por transformación y método de fabricación para dicha aleación.**
Fecha de publicación	02.05.2019
IPC (Clasificación Internacional de la Patente)	C22C 30/00 (2006.01)
Número de solicitud	PCT/KR2018/003772
Solicitante	POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION
Resumen	La invención presente relata como una aleación de alta entropía con plasticidad inducida por transformación de fase es capaz de obtener mejores características mecánicas que aquellas aleaciones convencionales, ya que en esta aleación la transformación ocurre a temperaturas criogénicas. Esta aleación contiene 10-35% Co, 3-15% Cr, 3-15% V, 35-48% Fe y <25% Ni, y está compuesta principalmente de fase FCC a temperatura ambiente, y cuando se induce la deformación por plasticidad, la fase FCC cambia a BCC a la temperatura criogénica (-196°C).

Tabla 3.Información de una patente relacionada con las aleaciones de alta entropía, obtenida a través de PATENTSCOPE®.

Título de la patente	**WO/2019/050084. Aleación de alta entropía dopada con boro y método de fabricación de la misma.**
Fecha de publicación	14.03.2019
IPC (Clasificación Internacional de la Patente)	C22C 30/00 (2006.01), C22C 30/02 (2006.01)
Número de solicitud	PCT/KR2017/012543
Solicitante	POSTECH ACADEMY-INDUSTRY
Resumen	Se divulga una aleación de alta entropía con una estructura monofásica FCC dopada con boro que contiene boro (B) y cuatro o más metales seleccionados

	como el hierro (Fe), el cromo (Cr), el níquel (Ni), el cobalto (Co), el manganeso (Mn), el molibdeno (Mo), el aluminio (Al) o el cobre (Cu.

Tabla 4. Información de una patente relacionada con las aleaciones de alta entropía, obtenida a través de PATENTSCOPE®.

Título de la patente	**20180340245. Alto contenido de Nitrógeno, Elemento Multi-Principal, Aleación de Alta Entropía y Resistencia a la Corrosión.**
Fecha de publicación	29.11.2018
IPC (Clasificación Internacional de la Patente)	C22C 30/02C22C 38/52 C22C 38/44C22C 38/42 C22C 38/58
Número de solicitud	15915145
Solicitante	CRS HOLDINGS, INC.
Resumen	Se presenta una aleación resistente a la corrosión con la siguiente composición en peso: 13-28% Co, 13-28% Ni, 13-28% Fe+Mn, 13-37% Cr, 8-28% Mo y 0,1-1% N. La aleación también incluye las impurezas habituales que se encuentran en las aleaciones resistentes a la corrosión destinadas al mismo uso o a un uso similar. Además, el W y el V pueden ser sustituidos por el Mo. La aleación proporciona una solución sólida mayoritaria de una fase FCC, que puede incluir pequeñas cantidades de fases secundarias que no afectan negativamente ni a la resistencia frente a la corrosión ni a las propiedades mecánicas de la aleación.

Tabla 5. Información de una patente relacionada con las aleaciones de alta entropía, obtenida a través de PATENTSCOPE®.

Título de la patente	**132661. Proceso de fabricación de una aleación mecanizable de gran dureza y alta penetración para la producción de rodillos de laminación.**
Fecha de publicación	29.06.2018
IPC (Clasificación Internacional de la Patente)	2016000942
Número de solicitud	15915145
Solicitante	INSTITUTUL NAŢIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ŞI RARE -IMNRINSTITUTUL NAŢIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ŞI RARE -IMNR
Resumen	La invención se refiere a una aleación de alta entropía y dureza pensada para fabricar rodillos de laminación para materiales de gran resistencia. Según la patente, la aleación tiene la composición siguiente: 3-5% Al, 25-30% Cr, 27-35% Fe, 18-24% Mn y 11-18% Ni, expresados en porcentaje en peso, poseyendo una dureza de hasta 400 HV, que permite un mecanizado y endurecimiento superficial efectivo, tras el mecanizado, mediante un tratamiento térmico de homogeneización. El proceso, según lo reclamado por

	la invención, consiste en introducir la carga de aleación del sistema AlCrFeMnNi en un crisol sin contenido de grafito o silicio, preferiblemente un crisol de alúmina, circonio o una mezcla de ellos, que se coloca en un horno de inducción con atmósfera de vacío de hasta 0,001 mbar y protección de argón hasta 2.4 mbar. El proceso de fundición se inicia gradualmente hasta una temperatura de 1600°C, donde se mantiene durante 5 min para la homogeneización, luego se funde en un molde de Cu o de acero y, tras el enfriamiento, se vuelve a fundir dos veces más en las mismas condiciones. El lingote final se funde por gravedad en un molde precalentado entre 200°C y 300°C y, después del enfriamiento, se mecaniza hasta obtener la forma final del rodillo del laminador, tras lo cual se endurece mediante un tratamiento térmico de homogeneización en atmósfera controlada de argón, a una temperatura de 900°C, durante 20 h.

3. Desarrollo experimental y metodología.

3.1. Cálculo de la composición de las HEAs.

En primer lugar, se plantearon diversas aleaciones con diferentes composiciones atómicas, basándose, fundamentalmente, en la combinación de una baja entalpía de mezcla con una diferencia de radios atómicos inferior al 6 %. Estos valores han sido determinantes a la hora de elegir las aleaciones de alta entropía, puesto que deben cumplir las condiciones fijadas en la introducción de este trabajo.

Dado que las aleaciones objeto de estudio estarán compuestas por aluminio, cromo, hierro, manganeso, titanio y níquel, los radios atómicos, números de valencia y entalpías de mezcla binarias se recogen en las Tabla 6 y Tabla 7.

Tabla 6. Radios atómicos y números de valencia de los diferentes elementos formadores de las HEAs objeto de estudio [8].

Elemento	r (Å)	Nº valencia
Al	1,43	3
Cr	1,27	6
Fe	1,26	8
Ni	1,24	10
Mn	1,26	7
Ti	1,47	4

Tabla 7. Entalpías de mezcla para aleaciones binarias equiatómicas [9].

Mezclas binarias equiatómicas	ΔH_{mix} (kJ/mol)
AlCr	-10
AlFe	-11
AlNi	-22
AlMn	-19
AlTi	-30
CrFe	-1
CrNi	-7
CrMn	2
CrTi	-7
FeNi	-2
FeMn	0
FeTi	-17
NiMn	-8
NiTi	-35
MnTi	-8

Como ejemplo de cálculo, se utiliza la composición atómica de la que será la aleación HEA C_1 $Al_5Cr_{30}Fe_{30}Mn_{30}Ti_5$:

$$\begin{aligned}\Delta H_{mix} = 4[&(\Delta H^{mix}_{AlCr}x_{Al}x_{Cr}) + (\Delta H^{mix}_{AlFe}x_{Al}x_{Fe}) + (\Delta H^{mix}_{AlNi}x_{Al}x_{Ni}) + (\Delta H^{mix}_{AlMn}x_{Al}x_{Mn}) + (\Delta H^{mix}_{AlTi}x_{Al}x_{Ti})\\ &+ (\Delta H^{mix}_{CrFe}x_{Cr}x_{Fe}) + (\Delta H^{mix}_{CrNi}x_{Cr}x_{Ni}) + (\Delta H^{mix}_{CrMn}x_{Cr}x_{Mn}) + (\Delta H^{mix}_{CrTi}x_{Cr}x_{Ti}) + (\Delta H^{mix}_{FeNi}x_{Fe}x_{Ni})\\ &+ (\Delta H^{mix}_{FeMn}x_{Fe}x_{Mn}) + (\Delta H^{mix}_{FeTi}x_{Fe}x_{Ti}) + (\Delta H^{mix}_{NiMn}x_{Ni}x_{Mn}) + (\Delta H^{mix}_{NiTi}x_{Ni}x_{Ti}) + (\Delta H^{mix}_{MnTi}x_{Mn}x_{Ti})]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{mix}_{C1} = 4[&(-10\cdot 0{,}05\cdot 0{,}3) + (-11\cdot 0{,}05\cdot 0{,}3) + (-22\cdot 0{,}05\cdot 0) + (-19\cdot 0{,}05\cdot 0{,}3) + (-30\cdot 0{,}05\cdot 0{,}05)\\ &+ (-1\cdot 0{,}3\cdot 0{,}3) + (-7\cdot 0{,}3\cdot 0) + (2\cdot 0{,}3\cdot 0{,}3) + (-7\cdot 0{,}3\cdot 0{,}05) + (-2\cdot 0{,}3\cdot 0)\\ &+ (0\cdot 0{,}3\cdot 0{,}3) + (-17\cdot 0{,}3\cdot 0{,}05) + (-8\cdot 0\cdot 0{,}3) + (-35\cdot 0\cdot 0{,}05) + (-8\cdot 0{,}3\cdot 0{,}05)]\\ &= -4{,}3\ \frac{kJ}{mol}\end{aligned}$$

$$\delta = \sqrt{x_{Al}\left(\frac{1-r_{Al}}{\sum_{j=1}^{n}x_j r_j}\right)^2 + x_{Cr}\left(\frac{1-r_{Cr}}{\sum_{j=1}^{n}x_j r_j}\right)^2 + x_{Fe}\left(\frac{1-r_{Fe}}{\sum_{j=1}^{n}x_j r_j}\right)^2 + x_{Ni}\left(\frac{1-r_{Ni}}{\sum_{j=1}^{n}x_j r_j}\right)^2 + x_{Mn}\left(\frac{1-r_{Mn}}{\sum_{j=1}^{n}x_j r_j}\right)^2 + x_{Ti}\left(\frac{1-r_{Ti}}{\sum_{j=1}^{n}x_j r_j}\right)^2}$$

$$\sum_{j=1}^{n} x_j r_j = x_{Al}r_{Al} + x_{Cr}r_{Cr} + x_{Fe}r_{Fe} + x_{Ni}r_{Ni} + x_{Mn}r_{Mn} + x_{Ti}r_{Ti}$$

$$\sum_{j=1}^{n} x_j r_j \Big|_{C1} = 0{,}05\cdot 1{,}43\text{Å} + 0{,}3\cdot 1{,}27\text{Å} + 0{,}3\cdot 1{,}26\text{Å} + 0\cdot 1{,}24\text{Å} + 0{,}3\cdot 1{,}26\text{Å} + 0{,}05\cdot 1{,}47\text{Å} = 1{,}28\text{Å}$$

$$\delta_{C1} = \sqrt{0{,}05\left(\frac{1-1{,}43}{1{,}28}\right)^2 + 0{,}3\left(\frac{1-1{,}27}{1{,}28}\right)^2 + 0{,}3\left(\frac{1-1{,}26}{1{,}28}\right)^2 + 0\left(\frac{1-1{,}24}{1{,}28}\right)^2 + 0{,}3\left(\frac{1-1{,}26}{1{,}28}\right)^2 + 0{,}05\left(\frac{1-1{,}47}{1{,}28}\right)^2}$$
$$= 0{,}0485$$

$$VEC = x_{Al}V_{Al} + x_{Cr}V_{Cr} + x_{Fe}V_{Fe} + x_{Ni}V_{Ni} + x_{Mn}V_{Mn} + x_{Ti}V_{Ti}$$

$$VEC_{C1} = 0{,}05 \cdot 3 + 0{,}3 \cdot 6 + 0{,}3 \cdot 8 + 0 \cdot 10 + 0{,}3 \cdot 7 + 0{,}05 \cdot 4 = 6{,}7$$

De todas las aleaciones, se escogieron aquellas que mostraban la mejor combinación de entalpía de mezcla, con valores alrededor de -5 kJ/mol, y una diferencia de tamaño atómico en torno al 5 %. Como varias composiciones eran capaces de satisfacer tales criterios, la elección se basó en fabricar aquellas aleaciones que supusieran un menor coste económico, es decir aquellas que presentasen mayores concentraciones de hierro y manganeso, manteniendo el contenido de cromo alrededor del 30 % para garantizar la formación de una capa protectora de óxido que confiriera resistencia frente a la oxidación a altas temperaturas.

Para la preparación de las aleaciones es preciso transformar el porcentaje atómico en porcentaje en masa a través de la siguiente expresión:

$$\%masa_i = \frac{\%at_i \cdot m_i}{\sum_{i=1}^{n} \frac{\%at_i}{100} \cdot m_i} \qquad (6)$$

Donde $\%at_i$ es el porcentaje atómico del elemento i-ésimo y m_i su masa atómica [8]. En el siguiente ejemplo de cálculo se han sustituido los valores necesarios para calcular el porcentaje atómico del aluminio en la aleación HEA C_1:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\%at_i}{100} \cdot m_i = \frac{\%at_{Al}}{100} \cdot m_{Al} + \frac{\%at_{Cr}}{100} \cdot m_{Cr} + \frac{\%at_{Fe}}{100} \cdot m_{Fe} + \frac{\%at_{Mn}}{100} \cdot m_{Mn} + \frac{\%at_{Ti}}{100} \cdot m_{Ti}$$
$$= 0{,}05 \cdot 26{,}98\frac{g}{mol} + 0{,}3 \cdot 51\frac{g}{mol} + 0{,}3 \cdot 55{,}85\frac{g}{mol} + 0{,}3 \cdot 54{,}94\frac{g}{mol} + 0{,}05 \cdot 47{,}87\frac{g}{mol}$$
$$= 52{,}28\ \frac{g}{mol}$$

$$\%masa_{Al} = \frac{\%at_{Al} \cdot m_{Al}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{\%at_i}{100} \cdot m_i} = \frac{5\% \cdot 26{,}98\frac{g}{mol}}{52{,}28\frac{g}{mol}} = 2{,}6\%$$

Además, otro parámetro importante de cualquier aleación es su densidad [8], que se puede hallar mediante la aplicación de la regla básica de las mezclas, de manera que:

$$\rho_{Ci_{th}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\%masa_i}{100} \cdot \rho_i \qquad (7)$$

Y de nuevo se utiliza como ejemplo de cálculo la aleación HEA C_1:

$$\rho_{C1_{th}} = \frac{\%masa_{Al}}{100} \cdot \rho_{Al} + \frac{\%masa_{Cr}}{100} \cdot \rho_{Cr} + \frac{\%masa_{Fe}}{100} \cdot \rho_{Fe} + \frac{\%masa_{Mn}}{100} \cdot \rho_{Mn} + \frac{\%masa_{Ti}}{100} \cdot \rho_{Ti}$$
$$= 0{,}026 \cdot 2{,}7 \frac{g}{cm^3} + 0{,}297 \cdot 7{,}19 \frac{g}{cm^3} + 0{,}319 \cdot 7{,}87 \frac{g}{cm^3} + 0{,}313 \cdot 7{,}43 \frac{g}{cm^3} + 0{,}045 \cdot 4{,}54 \frac{g}{cm^3}$$
$$= 7{,}246 \frac{g}{cm^3}$$

3.2. Preparación de las HEAs.

En concreto, estas aleaciones, de aproximadamente 100 g cada una, fueron fabricadas en la empresa *Less Common Metals* en Liverpool con un horno de arco dentro en un crisol de cobre refrigerado por agua. En la Figura 5 se muestran dos imágenes de los botones fabricados en la empresa después de seis fusiones.

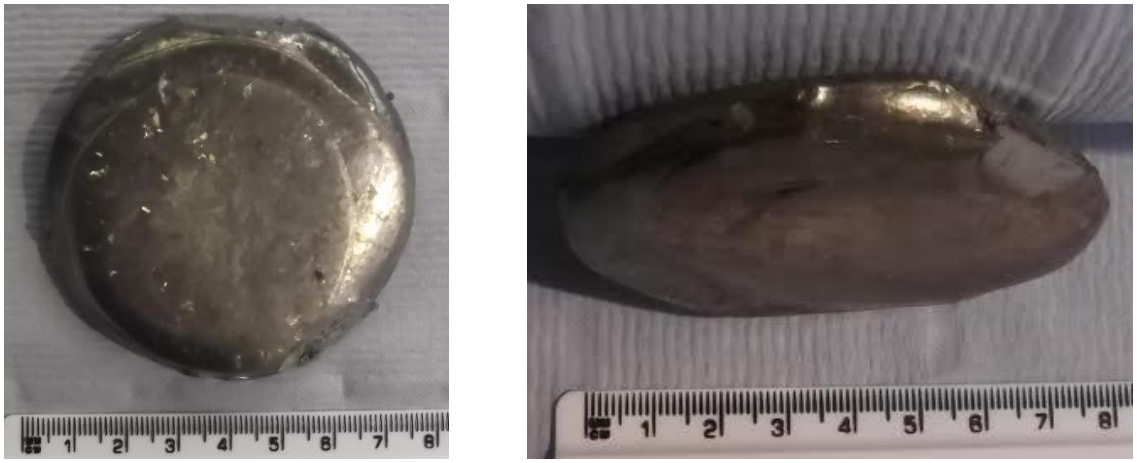


Figura 5. Aleaciones de alta entropía fabricadas en la empresa Less Common Metals en un horno de arco.

Sin embargo, estos botones son de pequeño tamaño y, en el caso de requerirse la preparación de una aleación masiva, como en el caso de la HEA C_2 masiva, esta se fabricó en la misma empresa, pero con un horno de inducción, siendo el caldo posteriormente colado en una lingotera. En la Figura 6 se muestran dos imágenes donde pueden apreciarse defectos de colada, como poros o la cavidad donde se situó el termopar. Además, la aleación HEA C_2 masiva de unos 5 kg de masa se fracturó debido a su fragilidad y a la presencia de estos defectos de colada.

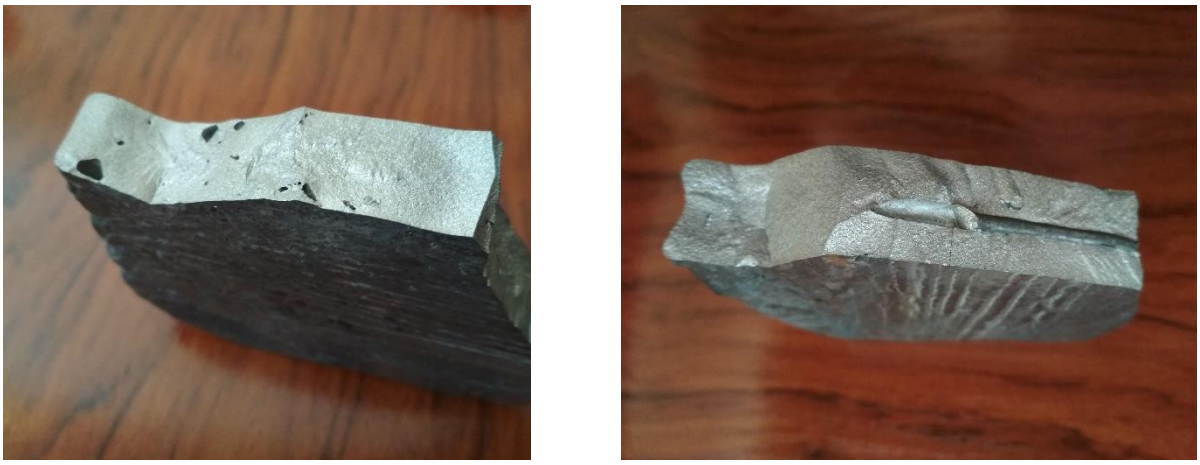


Figura 6. Fotografías de defectos de colada en la aleación HEA C_2 masiva. En la imagen de la izquierda aparecen poros y en la derecha la cavidad donde se situó el termopar.

El segundo paso es la preparación metalográfica de las muestras para proceder a su caracterización microestructural. Debido a su fragilidad y alta dureza, las muestras únicamente podían cortarse en cortadoras con discos de diamante o, simplemente, romperse mediante un impacto que permitiese extraer un pequeño pedazo para embutirlo. Se utilizó baquelita conductora para embutir las piezas, proceso que supone unos 12 minutos, aproximadamente, seguido de las etapas de desbastado y pulido. Para este tipo de aleaciones, lo más efectivo es usar papeles de desbaste de carburo de silicio disminuyendo gradualmente su grosor de grano (320, 400, 600, 1200 y 2000) y terminar puliendo con alúmina[1] (0,3 μm) o pasta de diamante (0,9 a 0,1 μm). El acabado final se realiza con un pulido con sílice coloidal a una velocidad de 190 rpm.

3.3. Caracterización de las HEAs en estado de colada.

En este epígrafe se describen los diferentes métodos y ensayos llevados a cabo en el laboratorio, tales como la observación al microscopio óptico y al microscopio electrónico de barrido, difracción de rayos X con radiación sincrotrón y ensayos de dureza Vickers.

3.3.1. Microscopía óptica.

En primer lugar, se realizó un análisis de las tres aleaciones primarias con el microscopio óptico OLYMPUS BH2-UMA equipado con una cámara OLYMPUS C-35 AD-4 con el fin de llevar a cabo una primera evaluación de la morfología y el tamaño de grano de las muestras. Para una mejor

[1] En este tipo de aleaciones es preferible no utilizar alúmina para el proceso de pulido, ya que contiene aluminio y puede confundirse con fases que contengan aluminio en la aleación.

observación, se introdujo el filtro *Nomarski*, o lo que es lo mismo, se utilizó *Microscopía Diferencial de Contraste de Interferencia (DIC)*. Esta tecnología utiliza dos rayos de luz polarizada y las imágenes combinadas aparecen como si la estructura estuviera proyectando sombras hacia un lado, destacando el relieve de los granos.

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido.

Para el análisis composicional de las tres HEAs se utilizó un microscopio electrónico *SEM-FEG JEOL JSM 6500F* equipado con EDS (microanálisis por dispersión de energía) y *EBSD (Difracción por Retrodispersión de Electrones).* Mediante la técnica de microanálisis por dispersión de energía se determina la composición de las fases existentes en las aleaciones en función de la intensidad de cada uno de los picos asociados a las líneas características de cada elemento (keV vs Intensidad relativa), determinando su composición mediante el software INCA. La técnica EBSD es relativamente reciente y se utiliza para estudiar aspectos relacionados con la cristalografía de los materiales, tanto monocristalinos como policristalinos. Entre los aspectos más relevantes que pueden ser calculados por esta técnica se encuentran la textura (orientación cristalina preferencial grano a grano), el tamaño promedio y la distribución del tamaño de grano, el tipo y cantidad de fases (que incluyen partículas de precipitados), desorientación entre dos o más granos, etc., todo esto con una resolución de hasta 50 nm. El sistema EBSD puede ser adaptado a un microscopio electrónico de barrido (SEM) o de transmisión (TEM), que proporcionan el haz de electrones necesario para que, al incidir sobre la muestra, parte de ellos sufran difracción. Esta adaptación permite combinar la técnica EBSD con imágenes obtenidas en el SEM o TEM a través de electrones secundarios o electrones retrodispersados, e incluso con resultados de microanálisis químico *EDS* y *WDS*. La técnica EBSD se basa en el análisis de patrones de difracción conocidos como líneas, bandas o patrones de *Kikuchi*, las cuales están directamente relacionadas con la estructura reticular de la red cristalina en la región del material analizado. Estas líneas son bandas de alta intensidad obtenidas por la difracción de electrones que resultan cuando la superficie del material de estudio es impactada con un haz de electrones. Estos interactúan con los átomos ubicados en los planos atómicos favorecidos de acuerdo con la ley de Bragg, haciendo que muchos de ellos sufran difracción. La información que aportan los electrones retrodispersados es recogida por un detector especial y analizada para calcular aspectos relacionados con la cristalografía del material [11].

Como resultado final, se obtienen imágenes o mapas mediante dos softwares: *Mambo* y *Tango*. El primero es un programa avanzado de figura de polos[2] que proporciona todas las características

[2]Una figura de polo es un medio para mostrar la textura cristalográfica. Normalmente es una proyección estereográfica de las direcciones cristalográficas presentes en los granos que constituyen el material.

necesarias para examinar las orientaciones cristalográficas preferidas en muestras analizadas usando EBSD. El segundo, es un sofisticado módulo de software diseñado con el único propósito de manipular mapas de orientación. Esto incluye tamaños de grano, datos de textura, características de contorno, distribuciones de fase y fracciones recristalizadas [12].

3.3.3. Medidas in situ de difracción de rayos X con radiación sincrotrón durante ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Estas medidas se realizaron en combinación con medidas in situ de difracción de rayos X de alta energía (HEXRD) en la línea P07 de *PETRA III*, en el *Deutsches Elektronen-Synchrotron* (DESY). Las muestras fueron encapsuladas en crisoles de platino y la unidad DSC de un dilatómetro DIL 805A/D fue modificada para experimentos de sincrotrón, abriendo un orificio que permite al haz alcanzar la muestra. La energía de la fuente de rayos X de sincrotrón era de 87,1 keV correspondiente a una longitud de onda de 0,01424 nm y las muestras se sometieron a una velocidad de calentamiento de 40°C/min hasta los 1200-1300°C, dependiendo de la composición de cada aleación. Los patrones de difracción se recogieron utilizando un detector de panel plano *2D Perking Elmer XRD1621* con una matriz de 2048 x 2048 píxeles, con un tamaño de píxeles de 200 μm^2 y localizado a 2350 mm de la muestra. Se utilizó la muestra de polvo estándar LaB_6 como referencia para calibrar el espectro de difracción de adquisición. Los patrones de difracción observados como anillos de *Debye-Scherrer* fueron recogidos cada 4 segundos e integrados utilizando el software *Fit2D* para obtener el ángulo de difracción 2θ.

3.3.4. Ensayos de dureza Vickers.

Debido a la fragilidad de las aleaciones de alta entropía, ligada a su elevada dureza, no es fácil mecanizar piezas de estos materiales para llevar a cabo ensayos de tracción o compresión, por lo que la caracterización mecánica de las tres aleaciones se ha realizado mediante ensayos de microdureza y nanodureza.

El equipo empleado para realizar las indentaciones fue un microdurómetro *Matsuzawa Seiki MHT - 1* y el ensayo fue llevado a cabo aplicando 1kgf durante 15 segundos y midiendo sus dos diagonales resultantes con el software *Metreo Kappa* en el microscopio óptico, para una mayor exactitud.

La expresión que permite calcular la dureza Vickers de un material a partir de la medida de sus diagonales es:

$$HV = 1{,}8544\frac{P}{\bar{d}^2} \qquad (8)$$

Siendo P la carga aplicada en *kgf* y $\bar{d}$ la media aritmética de las dos diagonales de la huella en mm.

Los ensayos de nanodureza se realizaron utilizando una punta *Berkovich* estándar calibrada con sílice fundida en el equipo *MTS Nanoindenter* en el Departamento de Física de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Carlos III de Leganés. Para obtener una buena resolución en los mapas de nanodureza, se llevaron a cabo más de 100 indentaciones en un área de 150 x 150 μm a una carga desde 7.5 mN a 25 mN.

3.4. Tratamientos térmicos a las HEAs en estado de colada.

En este epígrafe se desglosan los diferentes tratamientos térmicos (TT) a los que fueron sometidas las aleaciones en estado de colada, a fin de modificar su microestructura, y por tanto las propiedades mecánicas del material colado. El diagrama de flujo de la Figura 7 ilustra todos los tratamientos térmicos y mecánicos que se llevaron a cabo. Debido a que la HEA C_2 fue la más prometedora, esta aleación se obtuvo de forma masiva (5 Kg) en un horno de inducción, colándose el caldo fundido en una lingotera. Este material se ha designado como *HEA C_2 masiva*. La disponibilidad de material ha permitido someter el material colado a diversos tratamientos térmicos y, de este modo, ganar conocimiento sobre la estabilidad termodinámica de estas aleaciones y la posibilidad de optimizar su microestructura mediante dichos tratamientos.

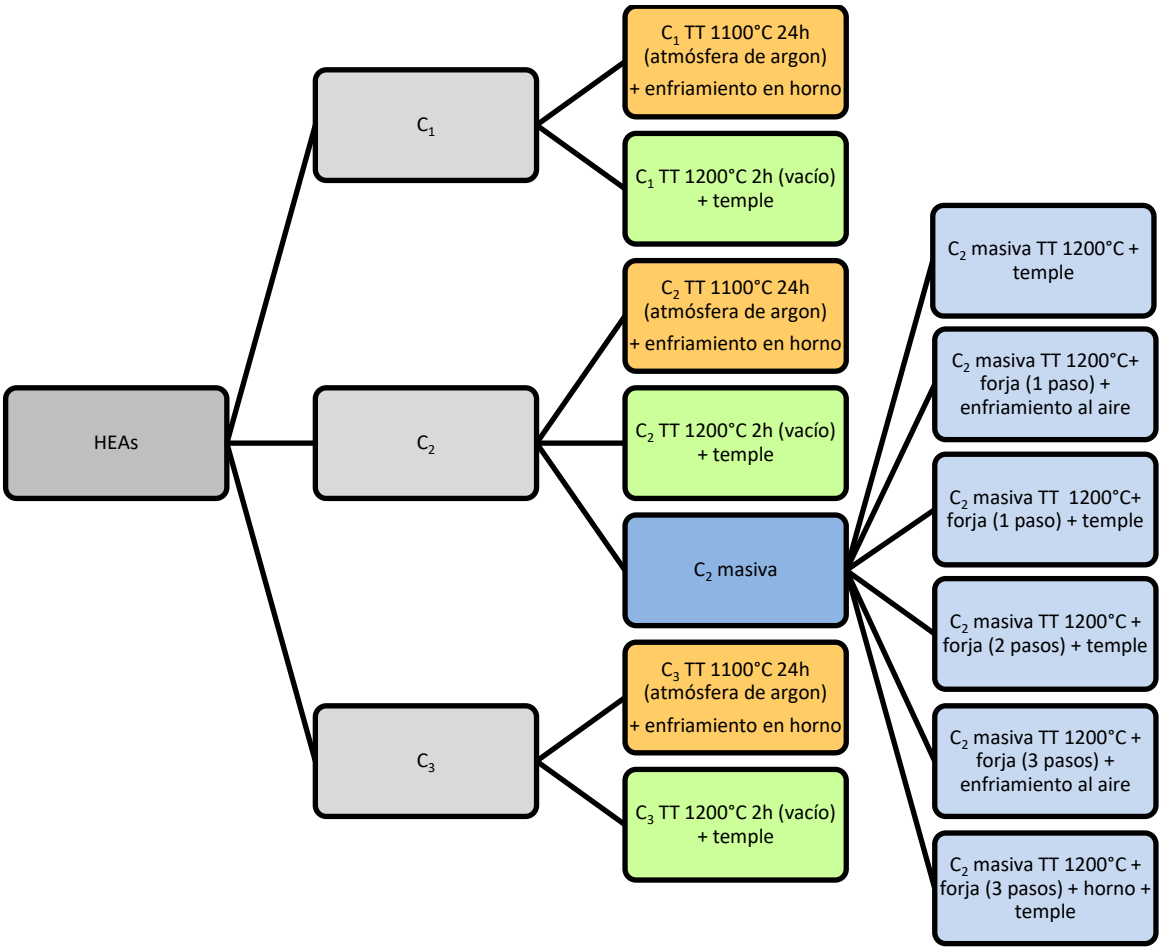


Figura 7. Diagrama de flujo partiendo de las HEAs en estado de colada hasta sus posteriores tratamientos térmicos.

3.4.1. HEAs tratadas térmicamente a 1100°C 24h (en atmósfera de argón) + enfriamiento en horno.

El primer tratamiento térmico al que fueron sometidas las tres HEAs en estado de colada fue una homogeneización en un horno de inducción en atmósfera protectora de argón (inerte) a una temperatura de 1100°C durante 24 horas y enfriadas lentamente dentro del horno. El objetivo de este tratamiento es comprobar si la microestructura del material varía según la temperatura de homogeneización y la velocidad de enfriamiento.

3.4.2. HEAs tratadas térmicamente a 1200°C 2h (en vacío) + temple.

El segundo tratamiento térmico que se realizó fue más corto, constando de una homogeneización a 1200°C durante 2 horas en vacío, para ser templadas en agua. La finalidad de este proceso fue

comprobar si la estructura cristalina existente a 1200°C podría mantenerse a temperatura ambiente mediante un enfriamiento rápido.

3.4.3. HEA C_2 masiva.

Esta aleación se presenta en estado de colada, siendo el punto de partida de todos los tratamientos térmicos posteriores. La estructura de colada fue, asimismo, estudiada y comparada con la de la misma aleación fabricada con el horno de arco. La disponibilidad de material ha permitido llevar a cabo un amplio abanico de tratamientos, basados en la información proveniente de las medidas *in situ* de difracción de rayos X con radiación sincrotrón durante los ensayos calorimétricos realizadas en la misma aleación fabricada con el horno de arco.

3.4.3.1. HEA C_2 masiva tratada térmicamente a 1200°C + temple.

El primer tratamiento realizado a la HEA C_2 masiva fue un tratamiento de homogeneización a 1200°C durante 45 minutos, más un temple en aceite. Esta muestra está denominada como *HEA C_2 masiva TT 1200°C + temple* en la Figura 7 y servirá como referencia para los tratamientos termomecánicos posteriores.

3.4.3.2. HEAs C_2 masivas tratadas térmicamente a 1200°C 45 minutos + forja (1 paso).

El segundo tratamiento realizado a la HEA C_2 fue la introducción de deformación mediante un proceso de forjado en un solo paso, de donde resultaron dos muestras de material:

- Una primera muestra sometida a homogeneización a 1200°C durante 45 minutos, seguido de una reducción de espesor del 65 % por forja, posterior calentamiento de 15 minutos a 1200°C y temple en aceite. Esta aleación se ha designado como *HEA C_2 masiva TT 1200°C + forja (1 paso) + temple* en la Figura 7.
- Una segunda muestra sometida a homogeneización a 1200°C durante 45 minutos, reducción de espesor del 60% por forja, dejándola enfriar al aire. Esta aleación se ha denominado como *HEA C_2 masiva TT 1200°C + forja (1 paso) + enfriamiento al aire* en la Figura 7.

3.4.3.3. HEAs C_2 masivas tratadas térmicamente a 1200°C 45 minutos + forja (más de 1 paso).

El tercer tratamiento realizado a la *HEA C_2 masiva* fue una variante del explicado en el apartado anterior, realizando la etapa de forjado en varios pasos, de manera que resultaron tres muestras del material:

- Una primera muestra denominada *HEA C_2 masiva TT 1200°C + forja (2 pasos) + temple* en la Figura 7, sometida al mismo tratamiento de homogeneización, seguido de dos etapas de

forjado, con recalentamiento intermedio a 1200°C durante 15 minutos entre ellas, y una etapa final de temple en aceite. El espesor final tras el tratamiento fue un 35% menor que el original.

- Una segunda muestra denominada *HEA C_2 masiva TT 1200°C + forja (3 pasos) + enfriamiento al aire* en la Figura 7, sometida al mismo tratamiento de homogeneización, seguido de tres etapas de forjado con recalentamiento intermedio y dejándose enfriar al aire. La reducción final tras el tratamiento termomecánico fue del 65 %.
- Una tercera muestra denominada *HEA C_2 masiva TT 1200°C + forja (3 pasos) + horno + temple* en la Figura 7, sometida al mismo tratamiento de homogeneización, seguido de tres etapas de forjado con recocidos intermedios de 15 min a 1200°C, recocida después de la forja en el horno a 1200°C durante 15 minutos antes de ser templada en aceite. La reducción del espesor siguiendo esta ruta fue del 76 %.

4. Resultados y discusión.

A lo largo de este epígrafe se discuten los resultados obtenidos referentes a la caracterización microestructural y mecánica de las diferentes aleaciones, con la finalidad de validar las aproximaciones utilizadas para el diseño de las nuevas HEAs.

En primer lugar, y tras realizar los cálculos teóricos para varias composiciones, se eligieron concretamente las tres aleaciones destacadas en las Tabla 8 y 9:

Tabla 8. Combinaciones de 5 elementos para el cálculo de posibles HEAs AlCrMnFeTi mediante la combinación de los criterios de entalpía de mezcla, diferencia de tamaños atómicos y la concentración de electrones de valencia.

	Posibles HEAs	**ΔH_{mix} (kJ/mol)**	**δ**	**VEC**
	$Al_{20}Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Ti_{20}$	-16,2	0,0894	5,6
	$Al_{15}Cr_{25}Fe_{20}Mn_{20}Ti_{20}$	-13,9	0,0884	5,8
	$Al_{15}Cr_{25}Fe_{15}Mn_{25}Ti_{20}$	-13,6	0,0884	5,7
	$Al_{15}Cr_{30}Fe_{15}Mn_{25}Ti_{15}$	-11,9	0,0806	5,8
	$Al_{10}Cr_{30}Fe_{15}Mn_{30}Ti_{15}$	-9,6	0,0782	6,0
	$Al_{10}Cr_{30}Fe_{20}Mn_{30}Ti_{10}$	-8,2	0,0680	6,2
C_1	**$Al_5Cr_{30}Fe_{30}Mn_{30}Ti_5$**	**-4,3**	**0,0485**	**6,7**
C_2	**$Al_{10}Cr_{30}Fe_{25}Mn_{30}Ti_5$**	**-6,5**	**0,0548**	**6,4**
	$Al_5Cr_{30}Fe_{25}Mn_{30}Ti_{10}$	-6,0	0,0635	6,5
	$Al_5Cr_{25}Fe_{35}Mn_{30}Ti_5$	-4,5	0,0486	6,8
	$Al_5Cr_{25}Fe_{30}Mn_{35}Ti_5$	-4,3	0,0486	6,7
	$Al_5Cr_{35}Fe_{20}Mn_{35}Ti_5$	-3,8	0,0483	6,5
	$Al_{8,5}Cr_{35,5}Fe_{22,5}Mn_{29}Ti_{4,5}$	-5,4	0,0514	6,4
	$Al_{8,5}Cr_{37}Fe_{22}Mn_{28}Ti_{4,5}$	-5,4	0,0513	6,4
	$Al_{8,5}Cr_{38}Fe_{22}Mn_{27}Ti_{4,5}$	-5,4	0,0513	6,4

Tabla 9. Combinaciones de 6 elementos para el cálculo de posibles HEAs AlCrMnFeTiNi mediante la combinación de los criterios de entalpía de mezcla, diferencia de tamaños atómicos y la concentración de electrones de valencia.

Posibles HEAs con Ni		ΔH_{mix} (kJ/mol)	δ	VEC
	$Al_5Cr_{35}Fe_{35}Mn_{10}Ti_5Ni_{10}$	-6,9	0,0493	7,0
	$Al_5Cr_{30}Fe_{30}Mn_{20}Ti_5Ni_{10}$	-6,8	0,0494	7,0
	$Al_5Cr_{35}Fe_{25}Mn_{20}Ti_5Ni_{10}$	-6,7	0,0493	6,9
	$Al_5Cr_{25}Fe_{35}Mn_{25}Ti_5Ni_6$	-5,8	0,0491	6,9
	$Al_5Cr_{30}Fe_{30}Mn_{25}Ti_5Ni_5$	-5,6	0,0489	6,8
	$Al_5Cr_{25}Fe_{25}Mn_{35}Ti_5Ni_7$	-5,6	0,0491	6,8
	$Al_{7,5}Cr_{35}Fe_{20}Mn_{30}Ti_5Ni_{2,5}$	-5,5	0,1208	5,9
C_3	**$Al_5Cr_{35}Fe_{25}Mn_{25}Ti_5Ni_5$**	**-5,5**	**0,0488**	**6,7**
	$Al_5Cr_{35}Fe_{25}Mn_{25}Ti_5Ni_5$	-5,5	0,0488	6,7
	$Al_6Cr_{35}Fe_{20}Mn_{30}Ti_3Ni_6$	-5,2	0,0434	6,7
	$Al_{3,5}Cr_{35}Fe_{20}Mn_{30}Ti_{6,5}Ni_5$	-5,1	0,0517	6,7
	$Al_2Cr_{30}Fe_{30}Mn_{25}Ti_6Ni_7$	-5,0	0,0479	7,0
	$Al_5Cr_{35}Fe_{20}Mn_{30}Ti_5Ni_5$	-5,0	0,1195	6,1
	$Al_3Cr_{35}Fe_{20}Mn_{30}Ti_6Ni_6$	-4,9	0,0493	6,7
	$Al_{20}Cr_{20}Fe_{25}Mn_{30}Ti_6Ni_5$	-12,1	0,0641	6,3

La Figura 5 demuestra que las composiciones planteadas se encuadran en la zona experimental de entalpías de mezcla y de diferencias de tamaños atómicos propias de las HEAs monofásicas.

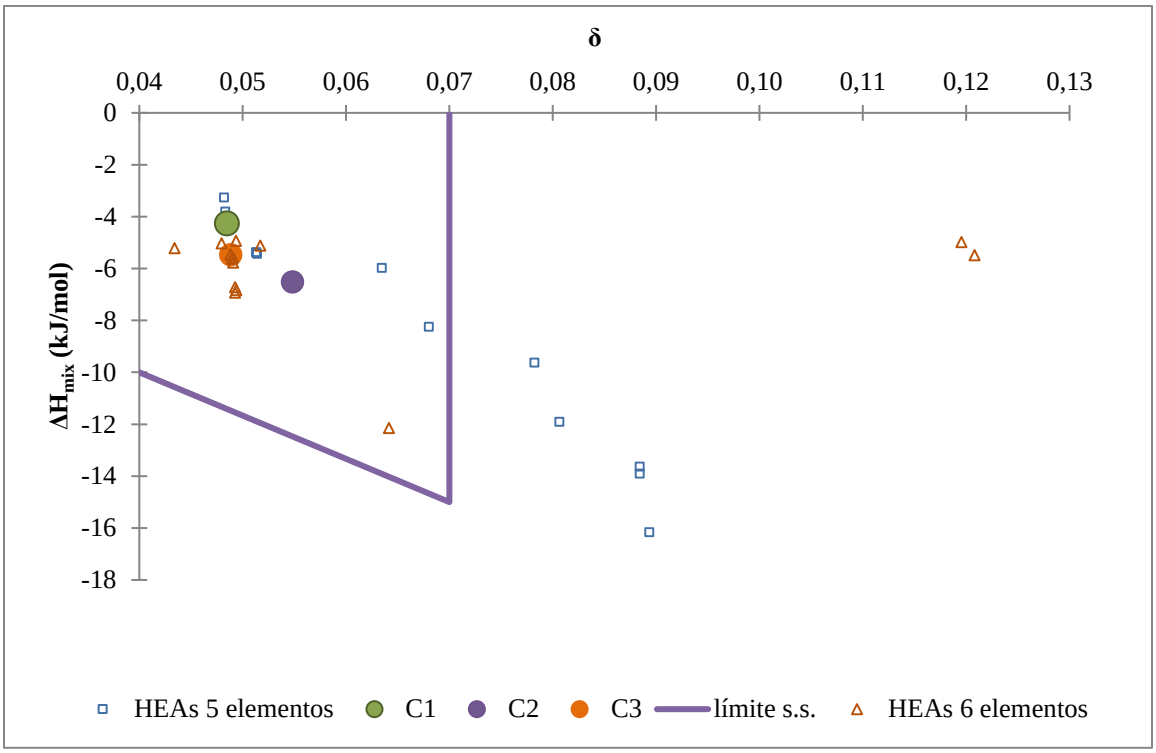


Figura 8. Entalpía de mezcla y diferencia de tamaños atómicos de las aleaciones AlCrFeMnTi y AlCrFeMnTiNi calculadas en las tablas 8 y 9. La línea morada delimita el campo de formación de solución sólida descrito experimentalmente para distintos tipos de HEAs, dentro de las cuales se encuadran las aleaciones C_1, C_2 y C_3.

Así, en resumen, y utilizando las Ecuaciones 6 y 7, las tres aleaciones objeto de estudio y sus respectivas densidades son:

- **HEA C_1 (%atómico): $Al_5Cr_{30}Fe_{30}Mn_{30}Ti_5$**

  % en masa: $Al_{2,6}Cr_{29,7}Fe_{31,9}Mn_{31,3}Ti_{4,5}$

  $$\rho_{C1_{th}} = 7{,}246\,\frac{g}{cm^3}$$

- **HEA C_2 (%atómico): $Al_{10}Cr_{30}Fe_{25}Mn_{30}Ti_5$**

  % en masa: $Al_{5,3}Cr_{30,5}Fe_{27,3}Mn_{32,2}Ti_{4,7}$

  $$\rho_{C2_{th}} = 7{,}090\,\frac{g}{cm^3}$$

- **HEA C_3 (%atómico): $Al_5Cr_{35}Fe_{25}Mn_{25}Ti_5Ni_5$**

  % en masa: $Al_{2,6}Cr_{34,6}Fe_{26,6}Mn_{26,1}Ti_{4,5}Ni_{5,6}$

$$\rho_{C3_{th}} = 7{,}293 \frac{g}{cm^3}$$

Como resultado de las densidades teóricas, se obtiene que la aleación más ligera es la HEA C_2, seguida por la C_1, siendo la C_3 la más densa. Además, cabe destacar que sus densidades son 1g/cm^3 inferiores respecto a una aleación férrea común, una superaleación o, incluso, respecto a las HEAs con estructura FCC.

4.1. Caracterización de las HEAs en estado de colada.

Primeramente, se procedió a analizar las aleaciones en estado de colada, que servirán como punto de partida para la realización de los diferentes tratamientos térmicos. Las tres HEAs fueron observadas al microscopio óptico. Las microestructuras de cada una de ellas se presentan desde la Figura 9 a la 11.

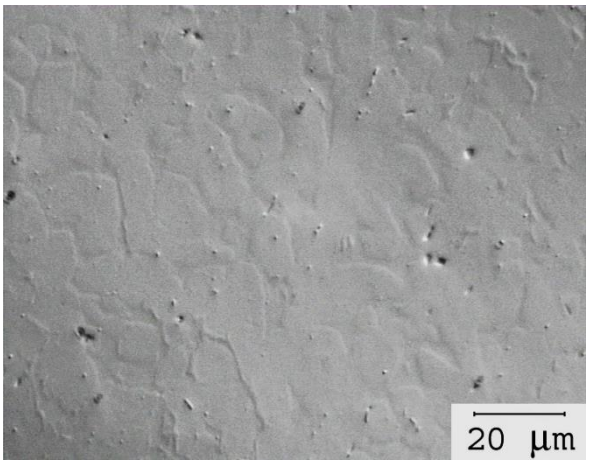


Figura 9. Imagen de microscopía óptica correspondiente a la HEA C_1 en el estado de colada.

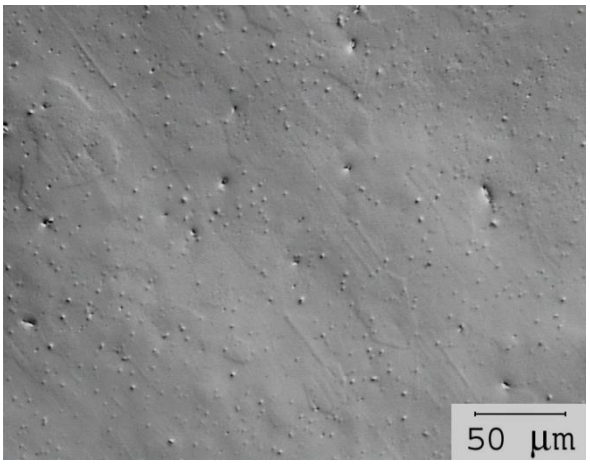


Figura 10. Imagen de microscopía óptica correspondiente a la HEA C_2 en el estado de colada.

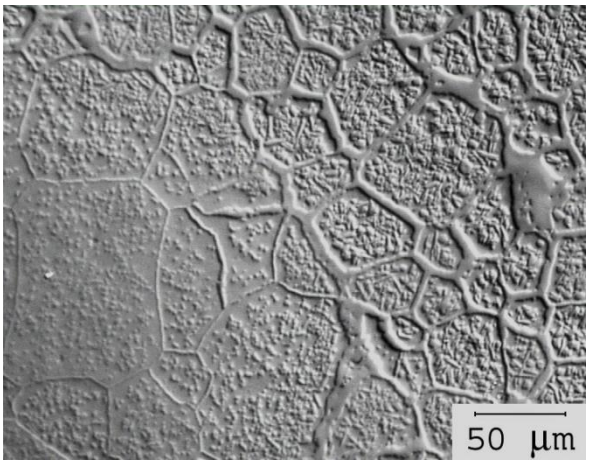


Figura 11. Detalle de la microestructura de la HEA C_3 en estado de colada.

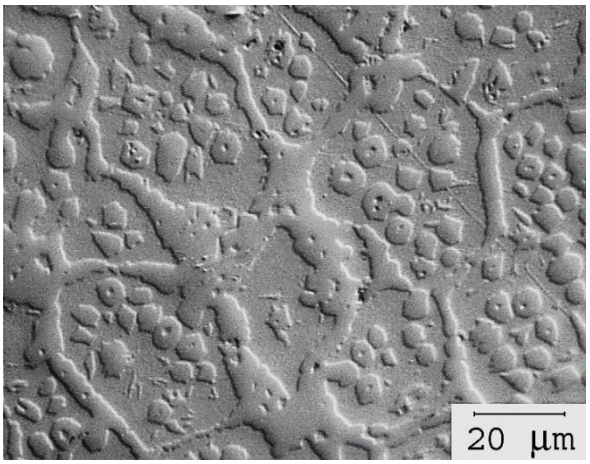


Figura 12. Detalle obtenido con microscopio óptico de la HEA C_3 en el estado de colada.

Las primeras conclusiones tras estas observaciones preliminares es que la HEA C_2 es prácticamente monofásica, con partículas aisladas de segunda fase dispersas en la matriz (ver Figura 10). La HEA C_1 está constituida por una estructura equiáxica con los bordes de grano formados de una segunda fase, casi continua (ver Figura 9). La microestructura de la HEA C_3 se asemeja a la de la HEA C_1, es decir, una segunda fase continua a lo largo de las fronteras de grano, que también aparece en el interior de los granos equiáxicos (ver Figura 11 y 12). Así, en primera instancia, se puede concluir que la adición de níquel tiende a desestabilizar la estructura monofásica.

El siguiente paso para ahondar en el análisis microestructural de estas muestras fue realizar la observación al microscopio electrónico de barrido, que además de permitir la discriminación de las fases, proporciona información acerca de la composición media de cada una de ellas.

Mediante esta técnica se puede confirmar que la HEA C_1 (Figura 13 y Figura 14) no tiene el aspecto que aparentaba en el microscopio óptico, sino que su microestructura se asemeja bastante a la de la HEA C_3 (bifásica), aunque la segunda fase en los límites de grano es más delgada y su morfología en escamas difiere de la estructura redondeada observada en la HEA C_3, poseyendo una estructura menos redondeada en el interior de los granos. Además, en la Figura 14 se distinguen distintas tonalidades más claras dentro de la fase más ligera (matriz), sugiriendo una heterogeneidad composicional, probablemente debida a segregaciones durante el enfriamiento.

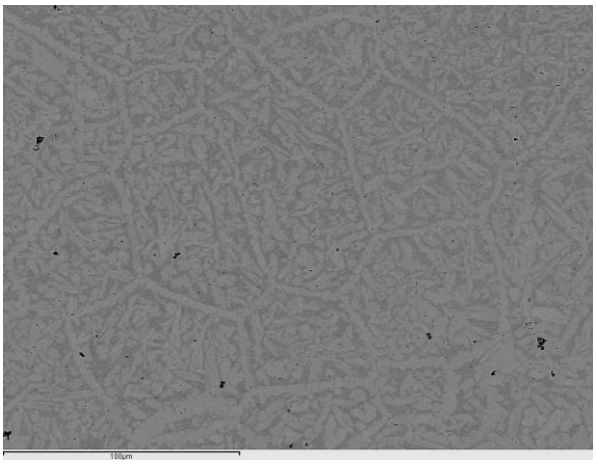


Figura 13. Imagen de electrones retrodispersados de la HEA C_1.

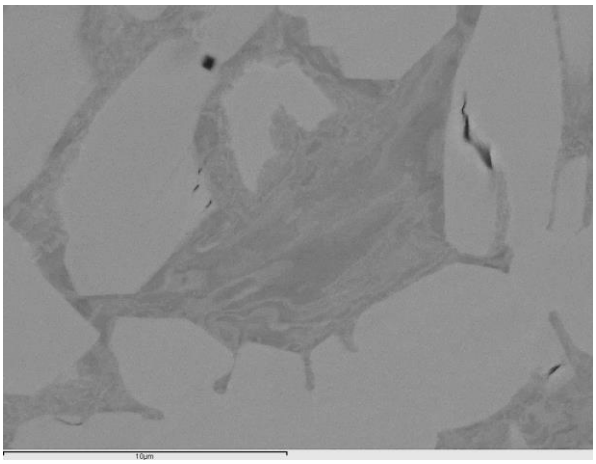


Figura 14. Detalle obtenido en SEM de la HEA C_1.

En cuanto a la composición media real de la HEA C_1 (ver Tabla 10), se puede afirmar que se desvía de la teórica calculada ($Al_5Cr_{30}Fe_{30}Mn_{30}Ti_5$) con un aumento del porcentaje atómico de hierro, que supone que la aleación deje de ser estrictamente de alta entropía, puesto que supera el 35% límite en este tipo de materiales. Probablemente, las seis fusiones a las que se sometió la aleación no fueron suficientes para conseguir una completa homogeneización de todos los elementos en el botón obtenido por el horno de arco. Se distinguen claramente tres fases: una rica en titanio y otras dos ricas en aluminio con variaciones menores en los contenidos de cromo y hierro, en las que si sube el contenido de cromo baja el de hierro. Finalmente, se encuentran zonas heterogéneamente dispersas en el material enriquecidas en aluminio y oxígeno. Por su estequiometría se pueden asociar a alúmina, seguramente procedente del proceso de pulido, al quedar retenido en los poros o defectos que presenta el material de colada.

Tabla 10. Composición atómica de las diferentes fases de la HEA C_1. Las composiciones corresponden a las fases visibles en las Figura 14.

Elemento	Al (%)	Ti (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)	O (%)
Composición media	**5,81**	**5,14**	**22,64**	**25,08**	**41,34**	-
fase más pesada (Fe-Ti)	4,06	8,35	21,65	24,53	41,41	-
fase de peso medio (Fe-Al)	7,76	1,56	25,16	23,20	42,31	-
fase más ligera (Fe-Al)	6,45	1,79	19,23	24,36	48,18	-
partículas (O-Al)	23,99	1,58	0,33	0,84	0,68	56,82

Las Figura 15 y Figura 16 muestran imágenes de electrones retrodispersados de la microestructura de la HEA C_2 en el estado de colada. El material es casi completamente monofásico, apareciendo una fracción muy baja de pequeñas partículas., donde se puede apreciar que este material es el más

monofásico de todos los estudiados. Sin embargo, también se observan partículas en su microestructura, las cuales se identificarán mediante el microanálisis posterior (Tabla 11).

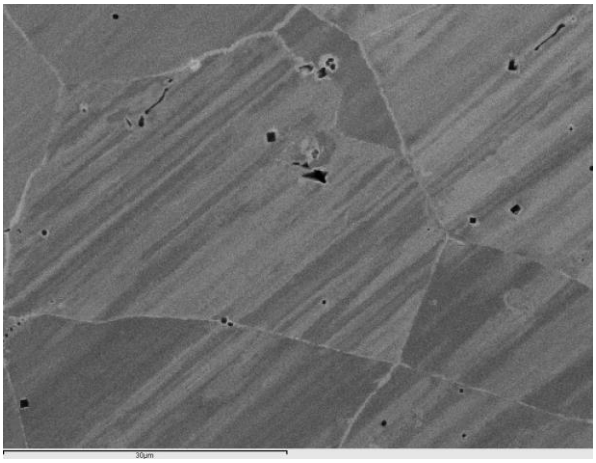


Figura 15. Imagen electrónica de barrido de la HEA C_2.

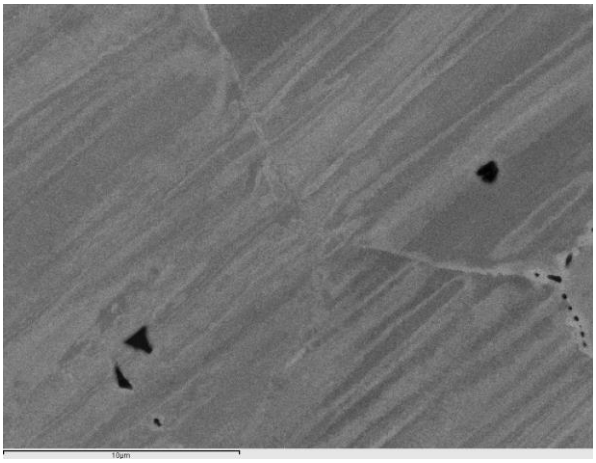


Figura 16. Imagen electrónica de barrido de la HEA C_2.

Los resultados del microanálisis por dispersión de energía proporcionan información de la naturaleza de las fases presentes, como se comprueba en la Tabla 11, donde se listan la composición de las diferentes fases identificadas en la aleación. La composición media real se desvía ligeramente respecto a la composición nominal ($Al_{10}Cr_{30}Fe_{25}Mn_{30}Ti_5$), pero menos que en el caso de la aleación C_1. Aunque los granos parecen contener dos fases diferentes laminares con distinta tonalidad (identificadas como fase de peso medio y fase más pesada en la tabla 11), los datos del microanálisis demuestran que se trata de la misma fase, pudiéndose deber el contraste observado a la presencia de rayas de pulido, ya que la orientación de las placas es la misma independientemente de la orientación de cada grano individual. Por último, se distingue una baja fracción en volumen de partículas que se encuentran fuertemente enriquecidas en titanio.

Tabla 11. Composición atómica de las diferentes fases de la HEA C_2 y su composición media general. Las composiciones corresponden a las fases visibles en las Figuras 15 y 16.

Elemento	Al (%)	Ti (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)
Composición media	**8.36**	**4.37**	**35.59**	**29.14**	**22.54**
fase más pesada (Cr)	8.33	4.91	34.90	29.00	22.86
fase de peso medio (Cr)	8.48	4.38	36.84	28.15	22.15
partículas (Ti)	2.65	55.70	16.92	14.43	10.30

Las Figura 17 y Figura 18, presentan la microestructura de la HEA C_3, donde dos tipos de microestructuras coexisten en el material colado. Por una parte, regiones mayoritarias de una estructura equiáxica en la que las fronteras de grano de la matriz están completamente recubiertas

por una fase continua, que también aparece dentro de los granos con una estructura irregular y discontinua. Esta microestructura es idéntica a la observada en la HEA C_1. La segunda microestructura es similar a la observada para la HEA C_2, es decir, una estructura monofásica, aunque tan solo representa una parte minoritaria del material.

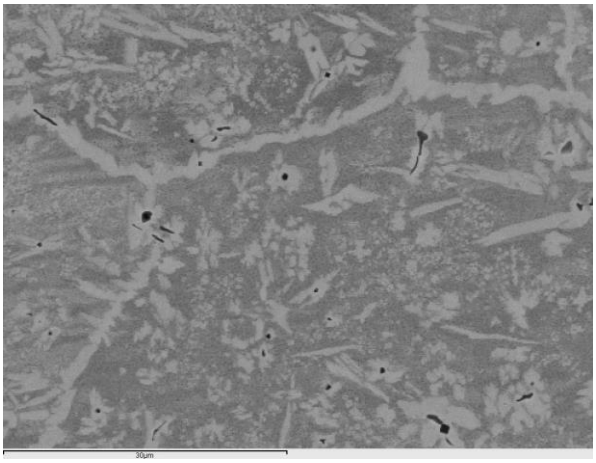


Figura 17. Imagen electrónica de barrido de la región bifásica de la HEA C_3.

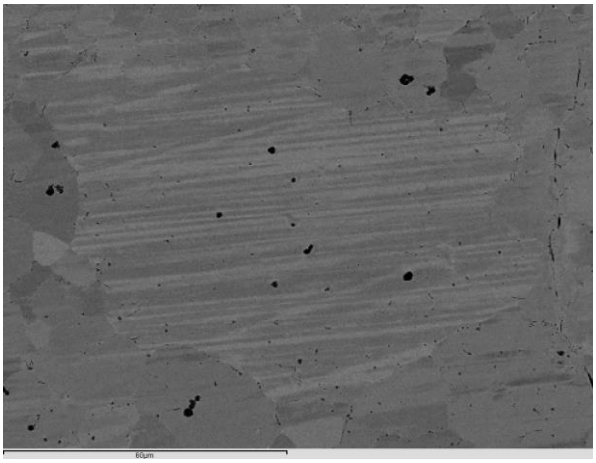


Figura 18. Imagen electrónica de barrido de la zona monofásica de la HEA C_3.

La composición general de la aleación y de las diferentes fases queda recogida en la Tabla 12 y se aleja ligeramente de la composición nominal de la aleación ($Al_5Cr_{35}Fe_{25}Mn_{25}Ti_5Ni_5$), aunque situándose dentro de los porcentajes atómicos límites de las aleaciones de alta entropía. Las dos fases presentes en la micrografía de la Figura 17, una más pesada y otra más ligera, son ambas soluciones sólidas de todos los elementos, si bien la fase más pesada está enriquecida en titanio y la fase más ligera está enriquecida en aluminio. Las partículas contienen porcentajes de aluminio y níquel mayores que sus concentraciones en la aleación HEA C_3.

Tabla 12. Composición atómica de las diferentes fases de la HEA C_3. Las composiciones corresponden a las fases visibles en las Figuras 17 y 18.

Elemento	Al (%)	Ti (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)	Ni (%)
Composición media	**9,67**	**4,51**	**33,47**	**32,14**	**18,16**	**2,05**
fase más pesada (Cr-Ti)	6,62	8,55	29,85	28,02	23,64	3,33
fase de peso medio (Cr-Al)	9,04	4,11	34,92	28,94	20,12	2,87
partículas (Al-Ni)	11,37	6,98	27,04	23,46	21,88	9,29

En relación a los mapas de orientaciones y de distribución de fases para las tres aleaciones en estado de colada, los resultados obtenidos se resumen a continuación. En el caso de las HEAs C_1 y C_3 (ver Figura 19Figura 21), los mapas de distribución de fases demuestran que la fase mayoritaria o matriz

queda indexada como hierro, manganeso o cromo. En cambio, para el caso de la HEA C_2 (ver Figura 20), se reflejan las diferentes orientaciones de los granos por colores, ya que casi el 100% de la muestra se corresponde con una fase de cromo.

La Figura 19 hace referencia a la aleación HEA C_1, la cual posee una microestructura bifásica, como se ha determinado anteriormente, resultando estar compuesta por una matriz con estructura BCC de hierro (82,8%) y una segunda fase de manganeso (17,2%). Estos resultados corroboran las observaciones microestructurales de que la aleación en estado de colada no posee una estructura monofásica, por lo que no satisface la definición estricta de aleación de alta entropía, aunque las dos fases corresponden a dos fases BCC en que todos los elementos se encuentran en solución sólida.

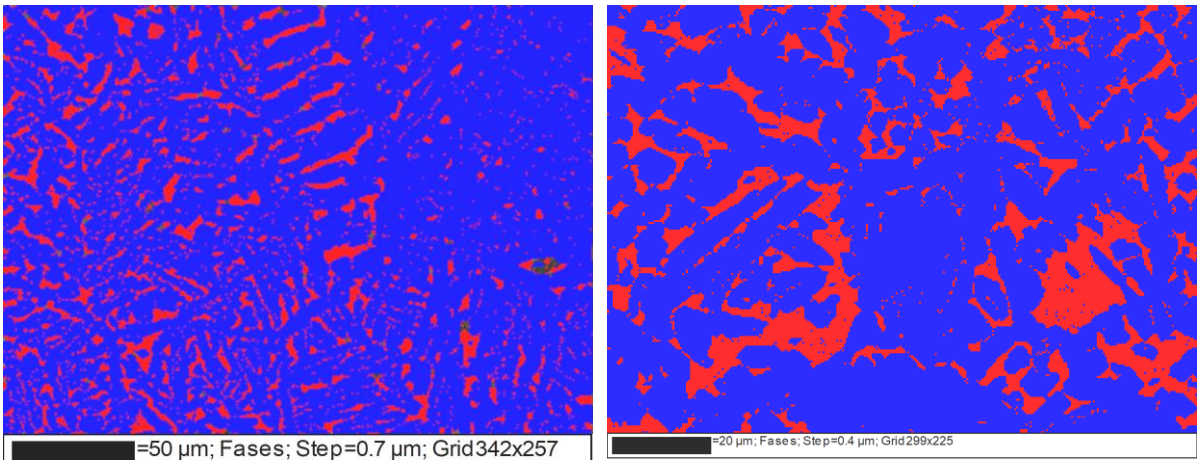


Figura 19. Mapas EBSD de distribución d fases de la HEA C_1 en estado de colada, donde la fase roja (17,2%) ha sido indexada como Mn y la azul (82,8%) como Fe (BCC).

La aleación HEA C_2, es una aleación monofásica en la que prácticamente el 100% de la muestra es indexada como cromo. El mapa de orientaciones de la Figura 20 demuestra la ausencia de texturas preferentes, con los granos orientados al azar. Estos resultados confirman, de nuevo, que esta aleación la más prometedora en cuanto al cumplimiento de la teoría de las aleaciones de alta entropía.

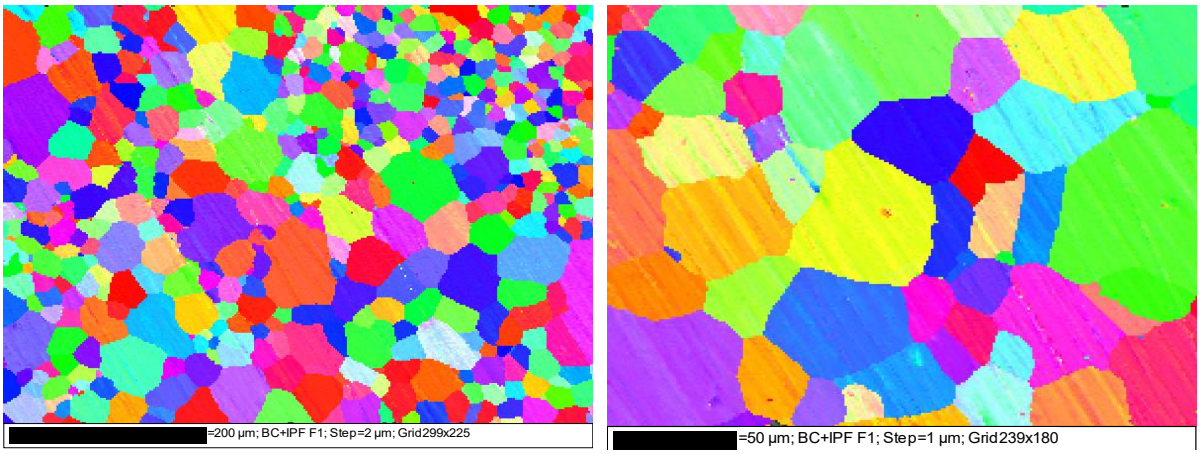


Figura 20. Mapas EBSD de texturas (BC+IPF F1) de la HEA C_2 en estado de colada, donde casi el 100% de la imagen es indexada como granos de Cr con diferentes orientaciones.

En último lugar, el mapa de distribución de la HEA C_3 de la Figura 21 muestra una microestructura bifásica, formada por lo que se podría considerar una matriz de cromo (76,4%) y una segunda fase de manganeso (23,6%). Igualmente, es posible identificar zonas monofásicas indexadas como la fase cromo, en las que la segunda fase rica en manganeso está ausente.

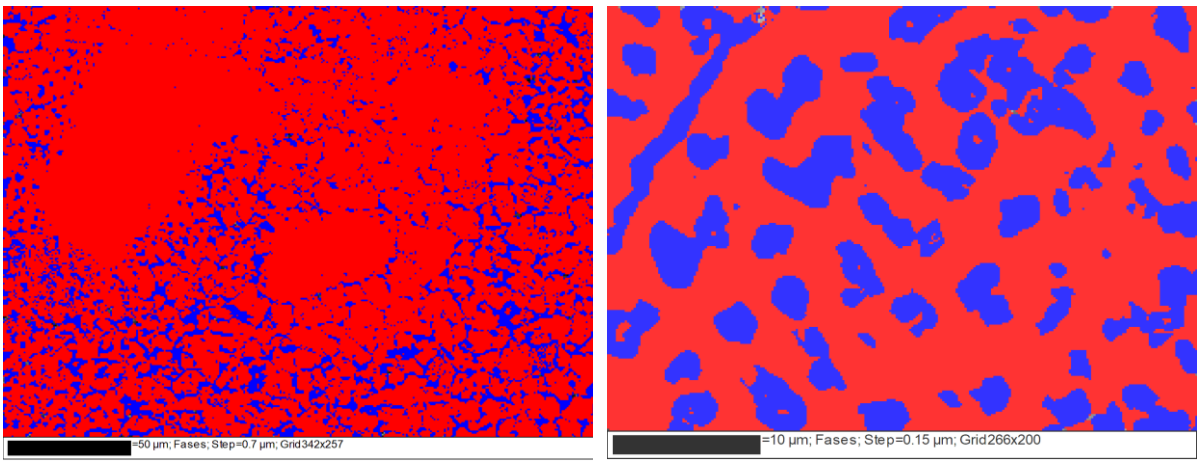


Figura 21.Mapas EBSD de texturas de la HEA C_3 en estado de colada, donde la fase roja (76,4%) ha sido indexada como Cr y la azul (23,6%) como Mn.

El análisis por difracción de rayos X se realizó con radiación sincrotrón. Se llevaron a cabo dos tipos de experimentos: 1) Medidas a temperatura ambiente que se realizaron directamente sobre las muestras con un haz de electrones monocromático y 2) Medidas in situ de difracción de rayos X durante ensayos de calorimetría a una velocidad de calentamiento de 40°C/min hasta 1200-1300°C, dependiendo de la composición de la aleación, empleando un haz no monocromático y crisoles de platino. En este caso, el enfriamiento se realizó a la mayor velocidad posible que permitía el calorímetro con el fin de tratar de simular lo más fehacientemente posible enfriamientos rápidos desde una zona supuestamente monofásica, existente a altas temperaturas, por encima de 1100-1150°C. A título de ejemplo, se muestran dos gráficas por cada material, la primera sirve para

identificar los picos relacionados con las fases presentes en cada material a temperatura ambiente en el material colado y la segunda sirve para estudiar cómo evolucionan las fases existentes durante el calentamiento hasta 1200-1300°C.

En la Figura 22 aparece el difractograma de la aleación HEA C_1 a temperatura ambiente, donde se muestran numerosos picos que corresponden a las fases correspondientes al hierro (BCC) y manganeso (BCC), lo que concuerda con las fases indexadas en el mapa de EBSD y con los datos del microanálisis, que confirman que la fase mayoritaria es rica en hierro, mientras que el elemento mayoritario en la segunda fase sigue siendo el hierro y después, el manganeso. Los picos indexan con la fase Mn-β de estructura BCC, que es una fase de alta temperatura, posiblemente estabilizada por el enfriamiento rápido a que se ve sometido durante el enfriamiento en un horno de arco.

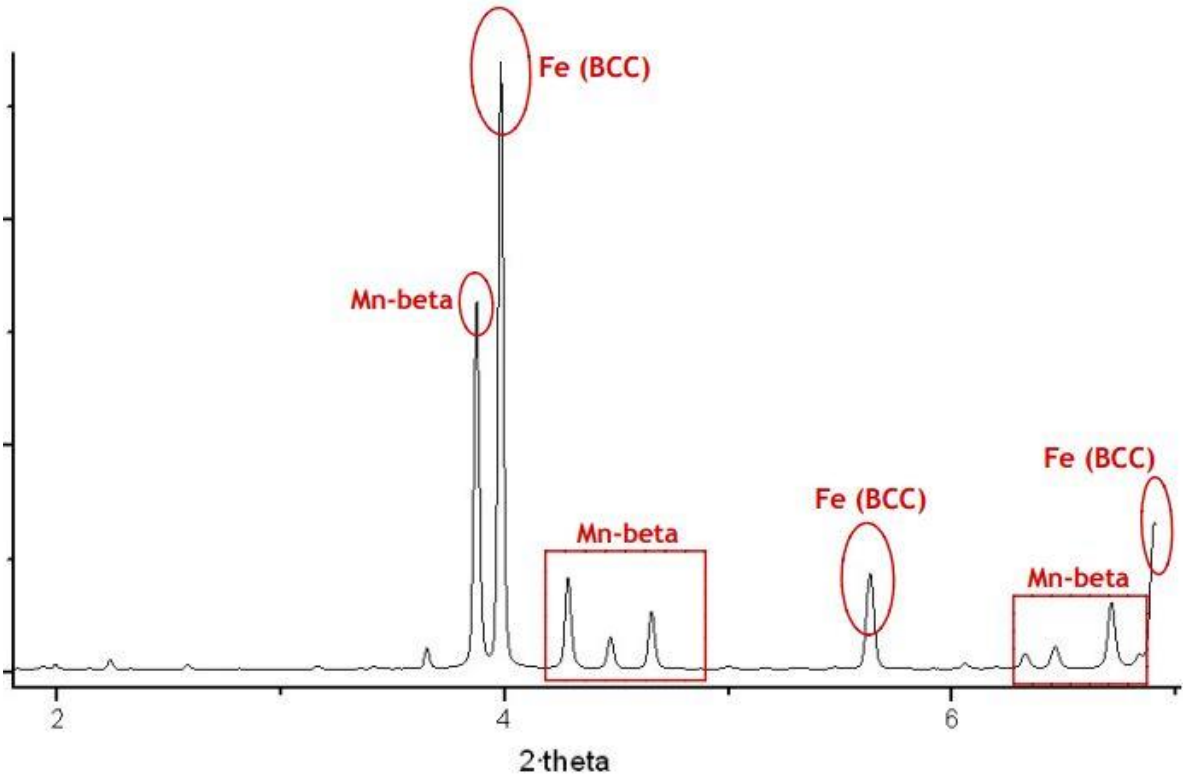


Figura 22. Difractograma de la HEA C_1 en estado de colada a temperatura ambiente con haz de electrones monocromático y sin crisol.

La Figura 23 presenta la evolución de las fases durante el calentamiento. Es necesario aclarar que, debido a que el haz de electrones no es monocromático, aparecen picos armónicos de menor intensidad justo a la mitad del 2θ debido a los picos de las fases presentes más intensos, etiquetados como picos armónicos en los difractogramas. Asimismo, hay que reseñar la existencia de picos asociados al crisol de platino, que afortunadamente no se solapan con los de las fases existentes en

cada momento en el material. En la Figura 23 se puede constatar como a medida que la temperatura aumenta, los picos de cada fase se desplazan hacia la izquierda, efecto muy probablemente asociado a cambios en el intervalo composicional de las fases con la temperatura. En otras palabras, la composición de la fase puede variar ligeramente al subir la temperatura, que induce cambios en el parámetro de red y provoca el progresivo desplazamiento de los picos hacia ángulos 2θ más bajos. Igualmente, se puede comprobar que un aumento de intensidad de los picos existentes o la aparición de nuevos picos puede asociarse a la fracción en volumen de esa fase o a la aparición de nuevas fases, respectivamente. Igualmente, la desaparición de picos puede atribuirse a la disolución de alguna de esas fases. También sirve para evaluar a qué temperatura se puede producir la disolución de una de las fases y la muestra llegar a ser monofásica, para realizar el temple e intentar preservar esa estructura cristalina. En concreto, en la HEA C_1 se necesitan 1200°C para que desaparezca la fase Mn-β y el material sea monofásico, lo cual se puede corroborar con el diagrama de fases Fe-Mn (ver Figura 24) que determina que esta fase se disuelve a temperaturas próximas a 1200°C.

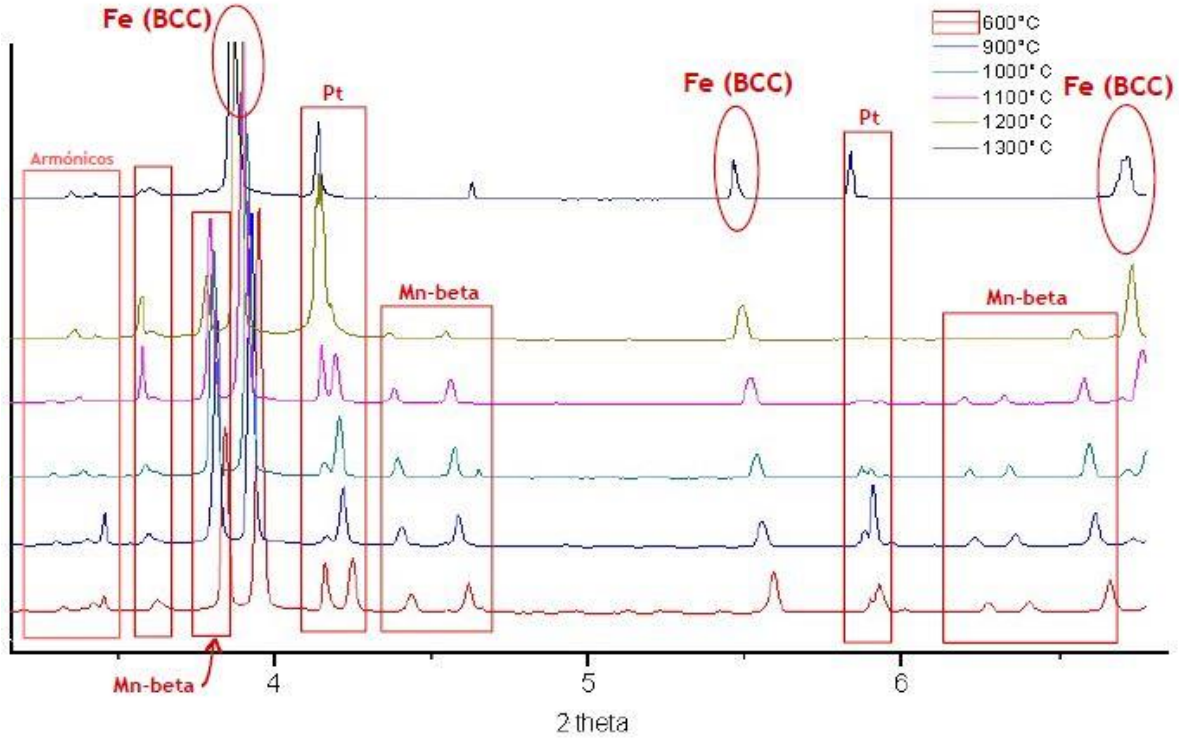


Figura 23. Secuencia de difractogramas obtenidas in situ durante el calentamiento en los ensayos calorimétricos de la HEA C_1 en estado de colada, trabajando con un haz de electrones no monocromático y crisol de platino.

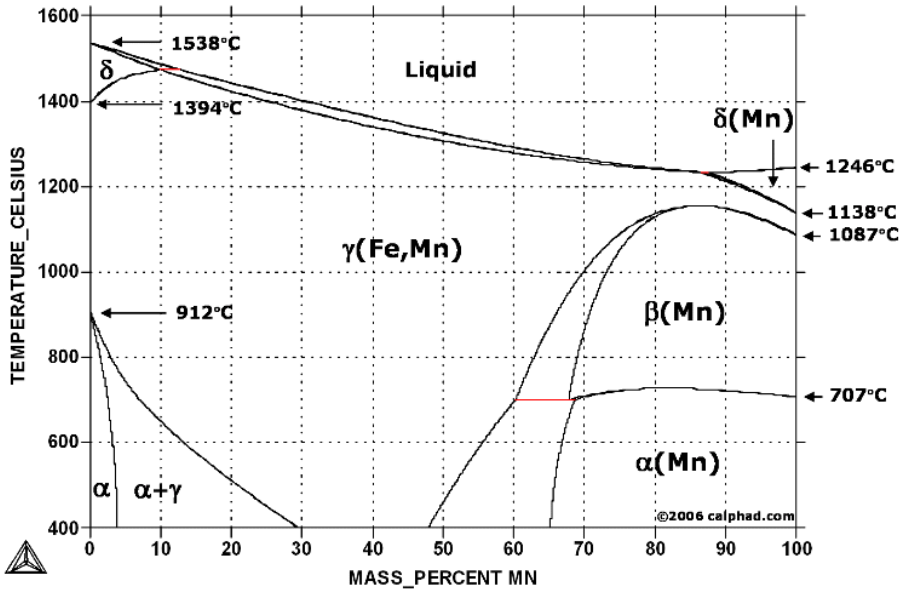


Figura 24. Diagrama de fases Fe-Mn obtenido mediante el software CALPHAD.

En la Figura 25 se muestran los resultados obtenidos en la aleación HEA $C_{2,}$ donde se refleja la existencia de una estructura monofásica constituida por la fase Cr (BCC) en la que todos los elementos de aleación se encuentran en solución sólida, demostrando que este material en estado de colada puede considerarse estrictamente como una HEA.

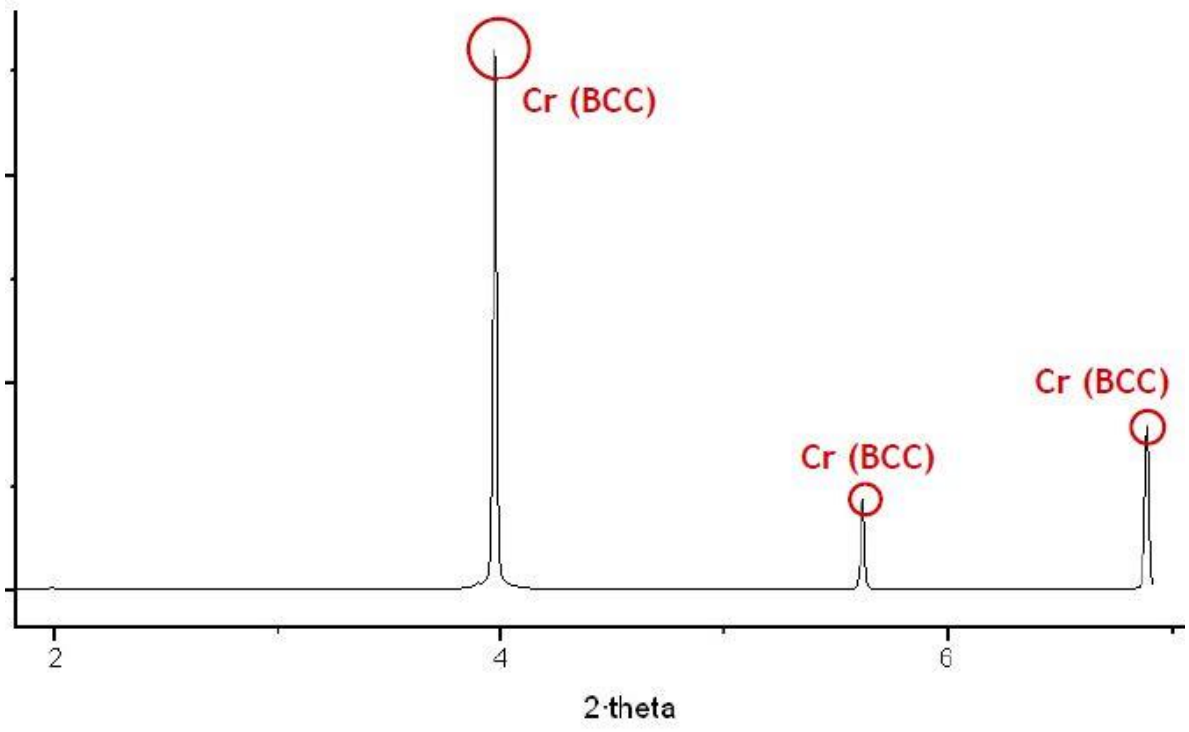


Figura 25. Difractograma de la HEA C_2 en estado de colada a temperatura ambiente con haz de electrones monocromático y sin crisol.

En cuanto al análisis de la evolución de los picos de difracción con la temperatura, en la Figura 26 se muestran los difractogramas a partir de 750°C, momento a partir del cual comienza a cambiar la estructura de la aleación. No obstante, no se aprecia un gran desplazamiento de los ángulos 2θ, ya que su estructura es muy estable y, al no cambiar apenas su composición, mantiene bastante constante el parámetro de red. Durante el ensayo se rompe la solución sólida, como lo demuestran la aparición de picos asociados a la fase Mn-β a 750°C. Esta fase tiende a disolverse por encima de 1050ºC, para disolverse completamente a 1200°C y, por lo tanto, esta temperatura podría ser considerada la óptima para homogeneizar el material.

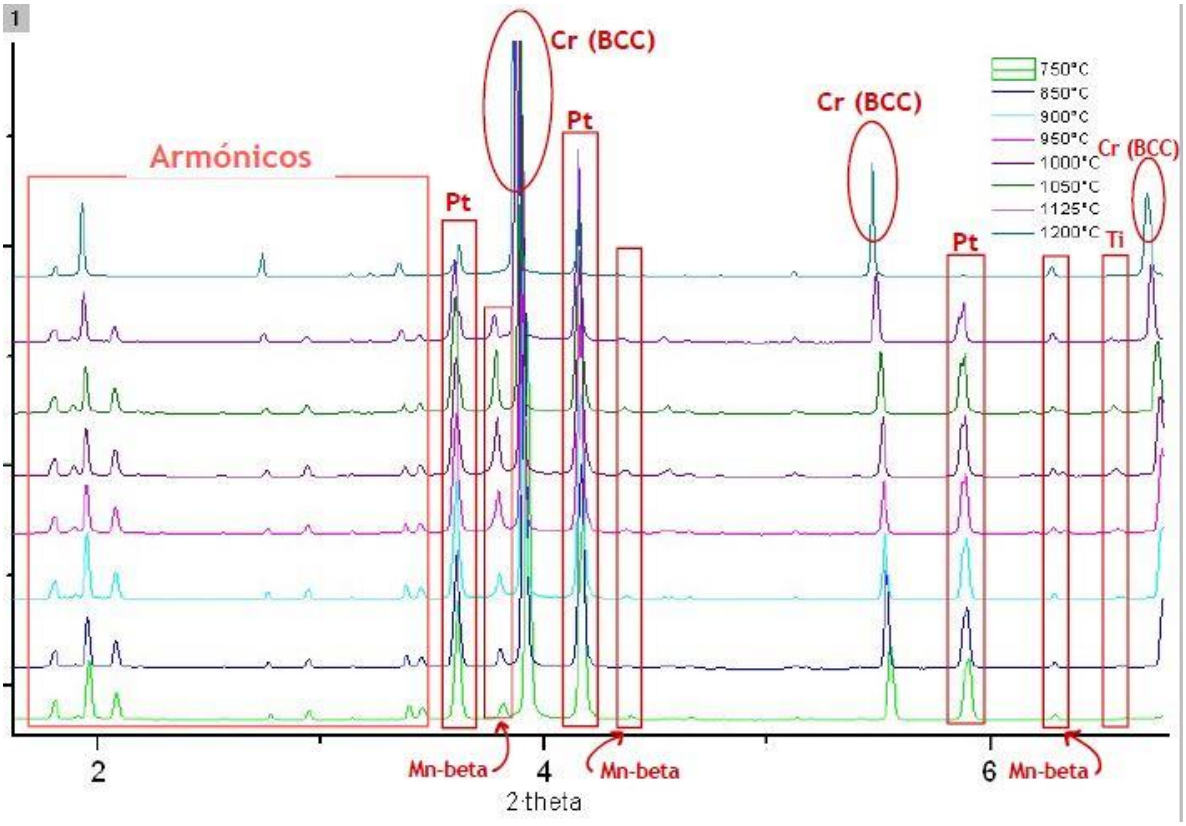


Figura 26. Secuencia de difractogramas obtenidas in situ durante el calentamiento en los ensayos calorimétricos de la HEA C_2 en estado de colada, trabajando con un haz de electrones no monocromático y crisol de platino.

Por último, el análisis de la aleación HEA C_3 a temperatura ambiente (ver Figura 27) muestra los picos de las dos fases presentes en el material en el estado de colada. De nuevo, aparecen las fases Cr (BCC) y Mn-β, siendo muy similar el difractograma de la HEA C_3 al de la C_1, pero con los picos correspondientes al Mn mucho menos intensos, lo que se relaciona con un menor porcentaje de esta fase en la aleación. Cabe destacar también que ambos difractogramas son muy similares, puesto que los valores de 2θ correspondientes a la fase Cr (BCC) y Fe (BCC) son prácticamente iguales, al igual que su estructura cristalina.

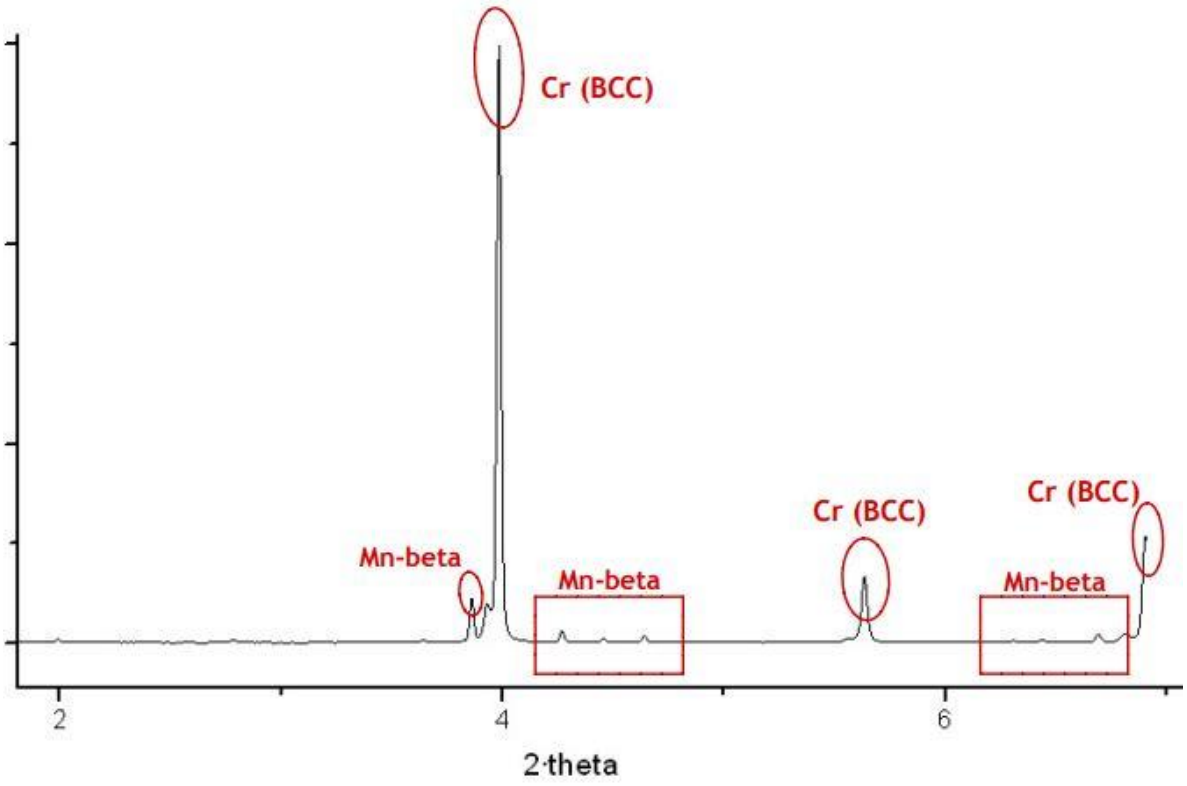


Figura 27. Difractograma de la HEA C_3 en estado de colada a temperatura ambiente con haz de electrones monocromático y sin crisol.

En la Figura 28 se observan, de nuevo, los picos armónicos y del platino, que se pueden despreciar. Además, la fase Mn-β desaparece de nuevo a 1200°C, temperatura que debería ser suficiente para homogeneizar la aleación y convertirla en monofásica. Sin embargo, esta aleación posee una peculiaridad y es que, a 1300°C aparece un pico no identificado que no se corresponde con la fase Cr BCC, por lo que no se debería sobrepasar esta temperatura si se busca una aleación monofásica a la hora de realizar tratamientos térmicos.

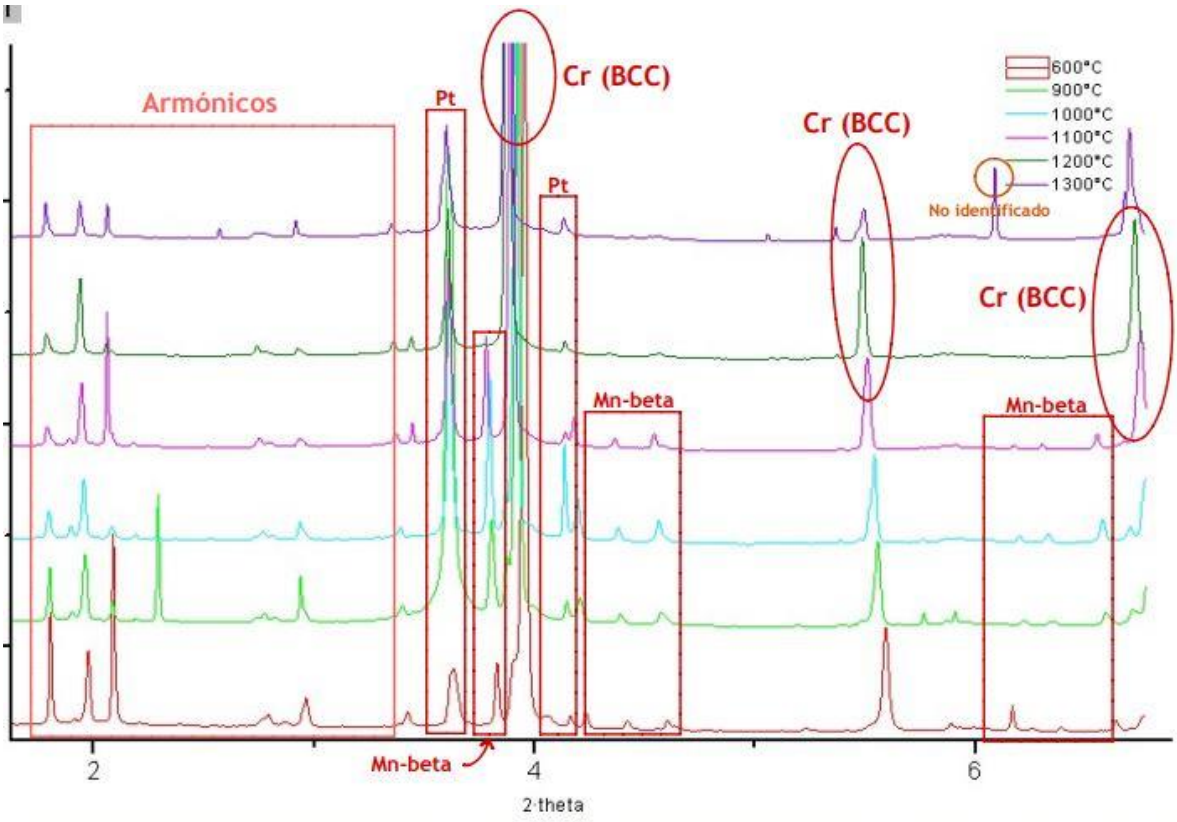


Figura 28. Secuencia de difractogramas obtenidas in situ durante el calentamiento en los ensayos calorimétricos de la HEA C_3 en estado de colada, trabajando con un haz de electrones no monocromático y crisol de platino.

Por último, el único ensayo mecánico al que fueron sometidas las aleaciones fue a ensayos de dureza Vickers, puesto que se trata de materiales muy frágiles y su mecanización para la fabricación de probetas de tracción/compresión es difícil. Además de los valores de dureza obtenidos, también es importante examinar las deformaciones provocadas en torno a las indentaciones, ya que pueden aportar información sobre el carácter más o menos frágil del material, así como de su capacidad de endurecer por deformación. Por ejemplo, en las imágenes de la Figura 29 se aprecian gradientes de deformación que parten de las aristas a modo de ondas, sin apreciarse la nucleación de grietas en los vértices, indicativo de que el material no es inherentemente frágil y que exhibe una cierta plasticidad, muy posiblemente debido al endurecimiento por solución sólida y a la segunda fase.

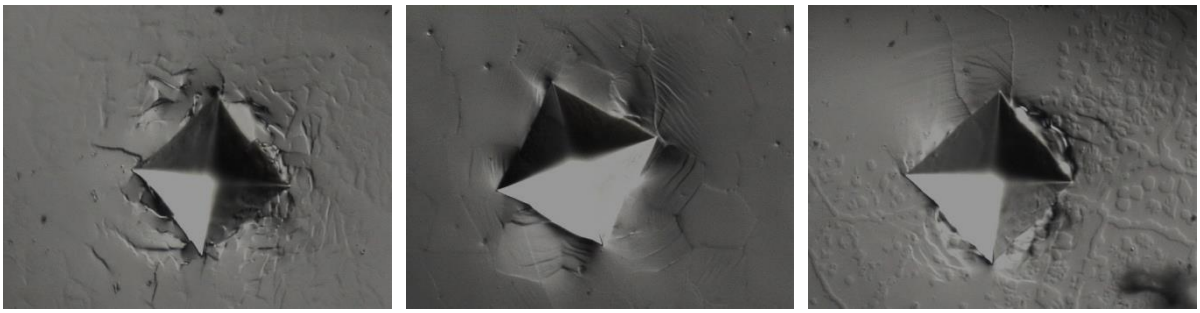


Figura 29. Indentaciones o huellas de dureza Vickers en las HEAs C_1, C_2 y C_3 de izquierda a derecha, mostrando los campos de deformación generados durante el ensayo. (Imágenes tomadas con filtro Nomarski.)

En la siguiente tabla, se condensan los resultados promedio de dureza Vickers para las aleaciones en estado de colada.

Tabla 13. Valores de dureza Vickers de las HEAs en estado de colada.

	C_1 (HV 1[3])	**C_2 (HV 1)**	**C_3 (HV 1)**
Dureza media	766,18	676,76	713,58

Se comprueba que los valores obtenidos en este apartado se encuadran dentro de los rangos de dureza más elevados contenidos en la bibliografía para aleaciones con estructura BCC [13]. Además, las HEAs C_1 y C_3 son las más duras, lo cual está relacionado con su estructura bifásica, en las cuales el aumento de la dureza puede atribuirse a la presencia de una elevada fracción de una segunda fase más dura que la matriz. No obstante, llama la atención que siendo la fracción en volumen de segunda fase mayor en la aleación en C_3, la dureza sea algo menos que en el caso de la aleación C_1. Tal comportamiento cabe atribuirlo a la presencia de regiones monofásicas, más blandas, que contribuyen a rebajar la dureza global del material. Los mapas de nanodureza de las Figura 30,Figura 31Figura 32 para las tres aleaciones, demuestran que en el caso de las aleaciones C_1 y C_3 la dureza de la segunda fase segregada en los límites de grano y dentro del grano (ricas en Mn), prácticamente duplica la dureza de la matriz. Sin embargo, la aleación HEA C_2 arroja oscilaciones mucho menores de nanodureza, indicativo de su carácter monofásico. No obstante, cabe destacar que las escalas de los tres mapas son diferentes, y aunque en apariencia puedan asemejarse, no comparten los mismos valores de nanodureza. Es decir, en la HEA C_1, su nanodureza está comprendida entre, aproximadamente, 7 y 14 GPa, mientras que en la HEA C_2, su intervalo está definido entre 5 y 11 GPa, por lo que su nanodureza es más homogénea en toda su superficie.

[3] El número que sigue a las siglas HV determina la carga en kgf aplicada en el ensayo. El tiempo de aplicación de la carga no se refleja puesto que se encuentra entre los valores estándar (de 10 a 15 segundos).

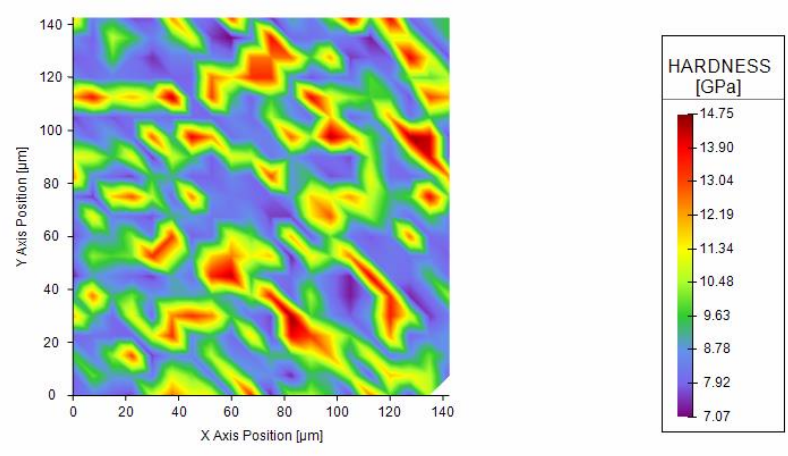


Figura 30. Mapa de nanodureza de la HEA C1 en estado de colada.

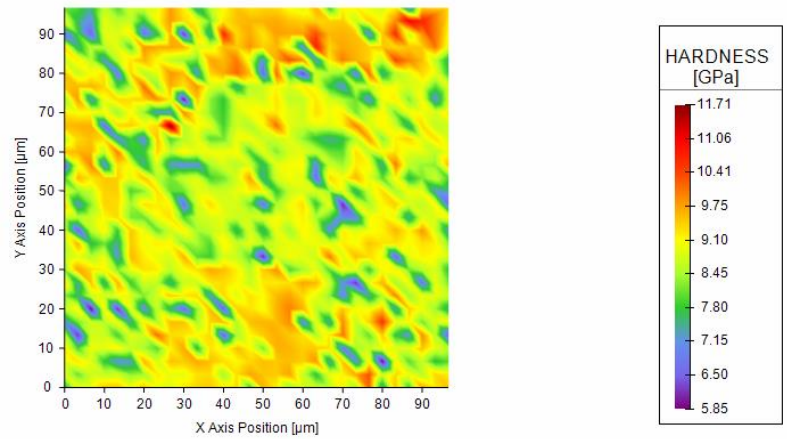


Figura 31. Mapa de nanodureza de la HEA C2 en estado de colada.

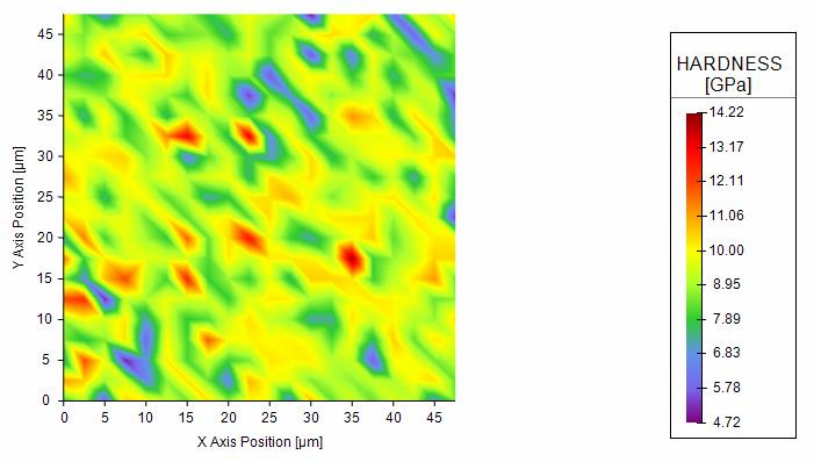


Figura 32. Mapa de nanodureza de la HEA C3 en estado de colada

.

4.2. Caracterización de las HEAs tratadas térmicamente a 1100°C 24h (en atmósfera de argón) + enfriamiento en horno.

El primer tratamiento térmico realizado a las aleaciones consistió en mantenerlas a 1100°C durante 24 horas en un horno en atmósfera inerte de argón, para una vez completado el tratamiento, proceder a dejarlas enfriar dentro del horno a una velocidad lenta. Este tratamiento se aproxima a las condiciones termodinámicas del equilibrio, y sirve para evaluar la estabilidad estructural de las tres aleaciones. La microestructura resultante de este tratamiento resulta muy similar en las tres HEAs, aunque la fracción en volumen de fases, tamaño y grado de engrosamiento de las segundas fases sí que depende de la composición de la aleación.

En la Figura 33 se observa que, para la misma escala, la microestructura de la aleación HEA C_1 ha engrosado respecto a la del material en el estado de colada. Aparentemente, la fracción de la segunda fase, como una fase continua que se localiza en los bordes de grano y como placas más finas en el interior del grano, ha crecido notablemente. La naturaleza de las fases es idéntica a la existente en el material colado, pero disminuye el contenido de hierro en ambas, subiendo el del cromo y el del manganeso (ver Tabla 14). Ello indica que el tratamiento dado es adecuado para homogeneizar el material, acercándose bastante la composición real de la aleación a la nominal.

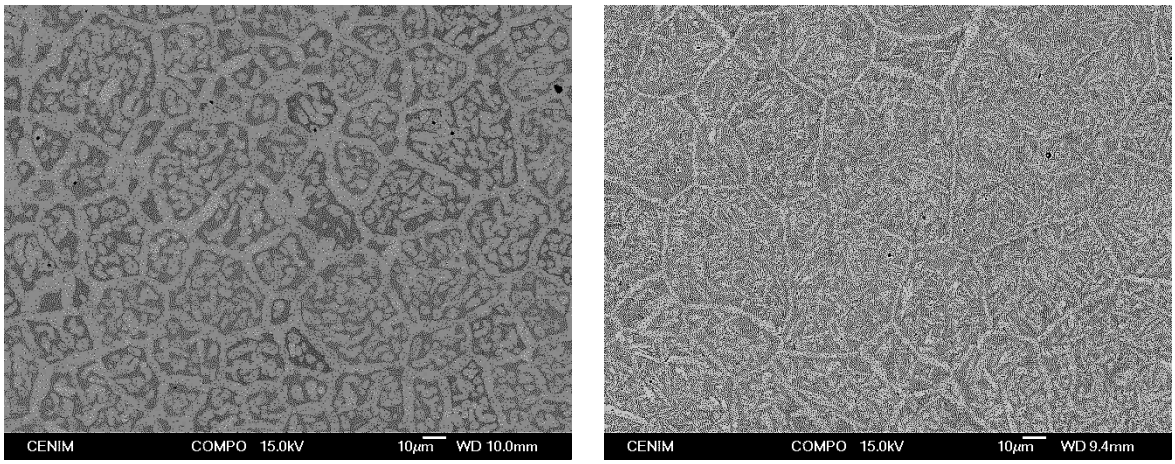


Figura 33. Comparativa de dos imágenes de electrones retrodispersados de la HEA C_1 tratada térmicamente 1100°C 24h (a la izquierda) y C_1 en estado de colada (a la derecha).

Tabla 14. Composición atómica de las diferentes fases de la HEA C_1 tratada térmicamente a 1100°C durante 24 horas.

Elemento	Al (%)	Ti (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)
Composición media	5.30	5.09	29.40	28.25	31.96
fase más pesada (Fe-Ti)	4.18	7.63	24.53	29.53	34.13
fase de peso medio (Cr-Al)	7.63	1.12	36.36	25.74	29.16

En el caso de la HEA C_2, la microestructura es muy similar a la de la C_1 con el mismo tratamiento térmico. Se produce una precipitación bastante gruesa de la segunda fase en las fronteras de grano, constituyendo una especie de red continua (ver Figura 34) con precipitados más finos en las proximidades del borde de grano, pero ausentes en el centro de los granos. Todo esto indica una mayor estabilidad de esta aleación en relación con la HEA C_1, no solo por la menor fracción en volumen de segundas fases sino también porque esta segunda fase no precipita en el centro de los granos. Las fases son las mismas que se identificaron en la HEA C_1, ambas con concentraciones muy parecidas de hierro, cromo y manganeso, pero en una de ellas se concentra una buena parte del aluminio (fase de peso medio) y en la otra se localiza casi todo el titanio presente en la aleación (fase más pesada), como se puede comprobar en la composición de las fases dada en la Tabla 15.

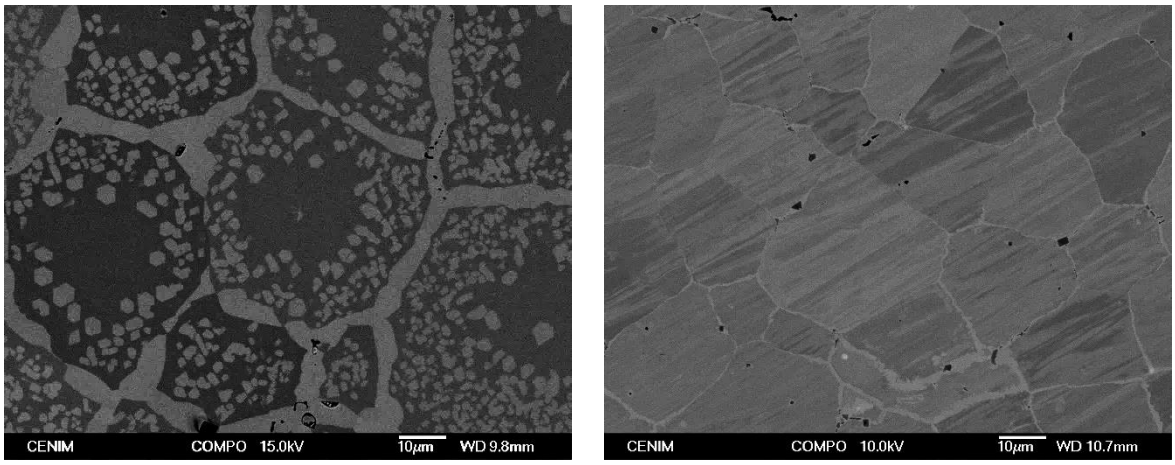


Figura 34. Comparativa de dos imágenes de electrones retrodispersados de la HEA C_2 tratada térmicamente 1100°C 24h (a la izquierda) y C_2 en estado de colada (a la derecha).

Tabla 15. Composición atómica de las diferentes fases de la HEA C_2 tratada térmicamente a 1100°C durante 24 horas.

Elemento	Al (%)	Ti (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)
Composición media	10.06	4.68	32.31	27.24	25.71
fase más pesada (Fe-Ti)	6.73	10.58	25.81	26.13	30.75
fase de peso medio (Cr-Al)	10.59	2.92	33.80	26.08	26.61

En el caso de la HEA C_3, su evolución difiere con respecto a las otra dos. En las condiciones próximas al equilibrio, la fase predominante es la fase más pesada y la fase minoritaria la gris, al contrario de lo que sucedía en las HEAs C_1 y C_2. Al igual que en éstas, en una fase se concentra el aluminio y en la otra el titanio, repartiéndose el níquel en concentraciones similares en ambas fases

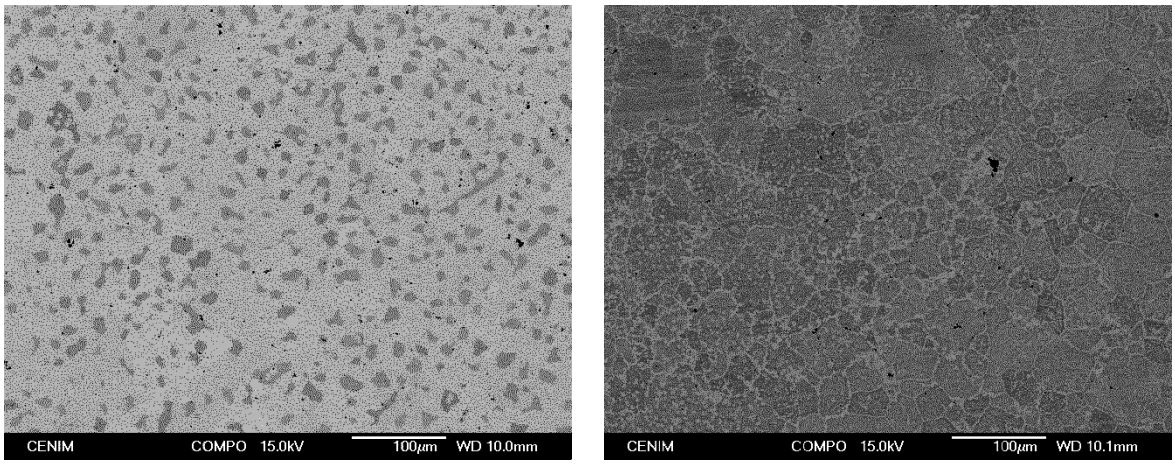


Figura 35. Comparativa de dos imágenes de electrones retrodispersados de las HEA C_3 tratada térmicamente 1100°C 24h (a la izquierda) y C_3 en estado de colada (a la derecha).

Tabla 16. Composición atómica de las diferentes fases de la HEA C3 tratada térmicamente a 1100°C durante 24 horas.

Elemento	Al (%)	Ti (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)	Ni (%)
Composición media	4.10	7.74	25.43	28.30	26.51	7.92
fase más pesada (Mn-Ti)	3.37	9.57	23.43	29.11	27.64	6.88
fase de peso medio (Cr-Al)	6.93	2.33	31.10	26.55	23.89	9.20

Los valores de dureza de las aleaciones tratadas térmicamente y enfriadas al aire son similares en el caso de la HEA C_1 y C_2, pero en el caso de la C_3, este valor aumenta considerablemente (ver Tabla 17).

Tabla 17. Comparativa de la dureza Vickers entre las HEAs en estado de colada y las tratadas térmicamente a 1100°C durante 24 h y enfriadas en horno.

	C_1(HV 1)	**C_2(HV 1)**	**C_3(HV 1)**
En estado de colada	766,18	676,76	713,58
TT 1100°C 24h + enfriada en horno	763,61	680,29	891,72

Para las aleaciones C_1 y C_2, el tratamiento térmico no influye significativamente sobre la dureza del material ya que la disminución de la dureza como consecuencia del aumento del tamaño de grano es compensada por el endurecimiento inducido por la mayor fracción en volumen de segundas fases. Sin embargo, en el caso de la HEA C_3, el valor de dureza aumenta significativamente porque la matriz corresponde, en este caso, a la fase más dura (fase más pesada). En la Figura 36 se puede observar la elevada tendencia a generar grietas alrededor de las huellas durante el ensayo de dureza. Ello indica que las elevadas tensiones no pueden ser relajadas mediante la deformación plástica del material y se produce la nucleación y propagación catastrófica de grietas. Es decir, la fase de peso medio enriquecida en Ti es la fase fragilizante en estas aleaciones.

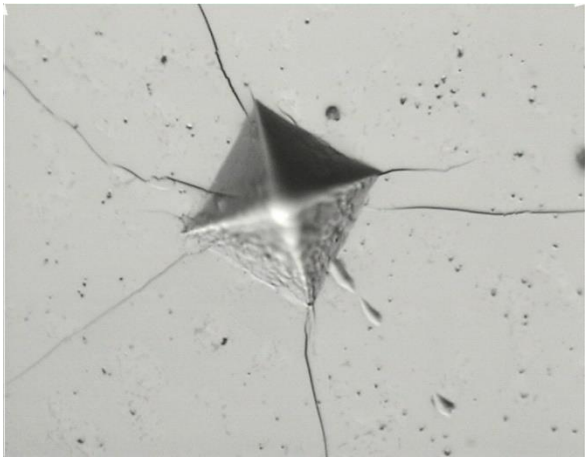


Figura 36. Grietas generadas en torno a la huella de dureza en la HEA C_3 tratada térmicamente a 1100°C durante 24 h y enfriada en horno.

4.3. Caracterización de las HEAs tratadas térmicamente a 1200°C 2h (en vacío) + temple.

El segundo tratamiento térmico realizado a las aleaciones se diferenció del primero, fundamentalmente, en la velocidad de enfriamiento, puesto que, tras su homogeneización en el horno a 1200°C durante 2 horas, se templó en agua. Este rápido enfriamiento ayuda a preservar la estructura de alta temperatura, a bajas. Las imágenes de la microestructura sugieren que a esa temperatura el material no se encuentra en un campo monofásico, sino bifásico (ver la composición de las fases en la Tabla 18), que es el que se observa en la Figura 37. De hecho, parece que la fase predominante es la fase más pesada y no la de peso medio. La fase más pesada también aparece en colonias con una estructura de placas, que recuerda a una especie de martensita. Esta

microestructura es completamente diferente a la observada en el material colado o tratado térmicamente. Un análisis detallado demuestra que el tratamiento se vio afectado por la presencia de oxígeno y nitrógeno residual en la atmósfera que causa la precipitación interna de nitruros y óxidos, que desestabilizan la microestructura de la HEA a alta temperatura.

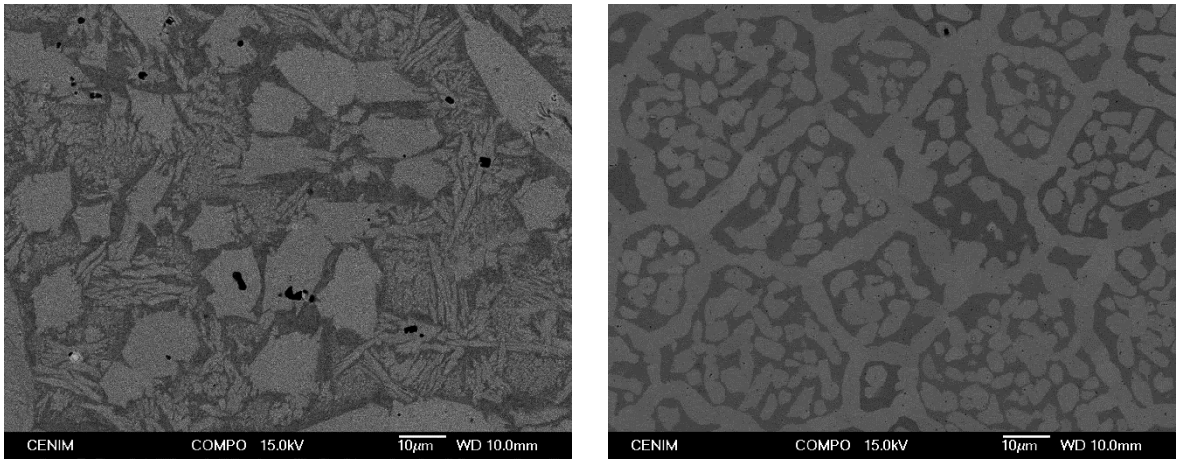


Figura 37. Comparativa de dos imágenes de electrones retrodispersados de la HEA C_1 tratada térmicamente 1200°C 2 h (a la izquierda) y C_1 tratada térmicamente 1100°C 24 h (a la derecha).

Tabla 18. Composición atómica de las diferentes fases existentes en la HEA C_1 tratada térmicamente a 1200°C durante 2 horas.

Elemento	Al (%)	Ti (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)
Composición media	**6,01**	**5,34**	**25,85**	**30,37**	**32,44**
fase más pesada (Fe-Ti)	4,53	10,00	19,95	30,60	34,91
fase de peso medio (Fe-Al)	8,01	4,08	22,68	31,72	33,52
partículas (Al)	87,69	7,49	1,42	1,75	1,64

En el caso de la aleación HEA C_2, tan solo la zona interior estaba libre de nitruros y óxidos, así que fue desbastada hasta que se obtuvo una superficie apta para su estudio, como se refleja en la Figura 38 (izquierda), cuya microestructura es monofásica y totalmente diferente a la muestra enfriada lentamente.

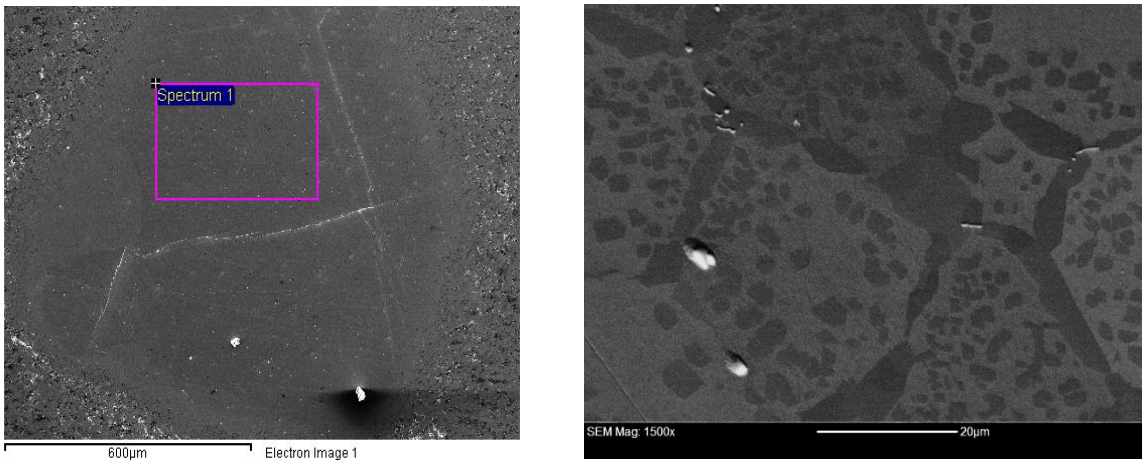


Figura 38. Comparativa de dos imágenes de electrones retrodispersados de la HEA C_2 tratada térmicamente 1200°C 2 h (a la izquierda) y C_2 tratada térmicamente 1100°C 24 h (a la derecha).

Además, su microanálisis muestra la composición atómica de los nitruros generados por la contaminación del aire, conociendo que los primeros en formarse serán los nitruros de titanio (TiN), ya que su entalpía de mezcla binaria es más negativa que la del nitruro de aluminio (AlN). El área monofásica analizada arroja unos valores de composición atómica acorde con la teórica, aunque se debe recordar que los resultados pueden ser erróneos debido a la precipitación interna de nitruros (ver Figura 39).

Tabla 19. Composición atómica de las diferentes fases de la HEA C_2 tratada térmicamente a 1200°C durante 2 horas.

Elemento	Al (%)	Ti (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)	N (%)
Área monofásica	**9,51**	**4,55**	**30,10**	**27,80**	**28,10**	**-**
TiN	1,16	44,64	3,53	3,07	2,31	45,29
AlN	46,90	0,22	2,12	1,80	1,59	47,37

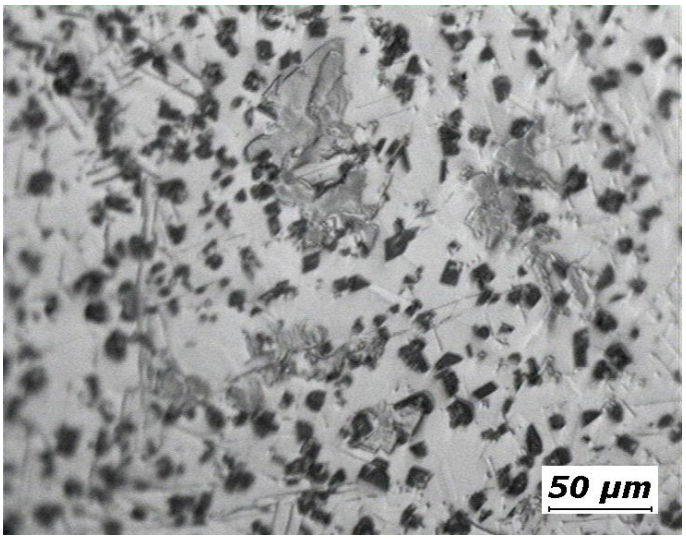


Figura 39. Nitruros formados en el tratamiento térmico en vacío en la HEA C_2.

La aleación HEA C_3, como en los casos anteriores, posee una microestructura diferente al incluir níquel, pero al someterla a temple, mantiene granos compuestos de una fase de peso medio que respeta los porcentajes atómicos teóricos, aproximadamente, de cada elemento y una segunda fase más pesada, rica en titanio. Por otro lado, las partículas negras que aparecen en la Figura 40 (izquierda) están compuestas de titanio en su totalidad.

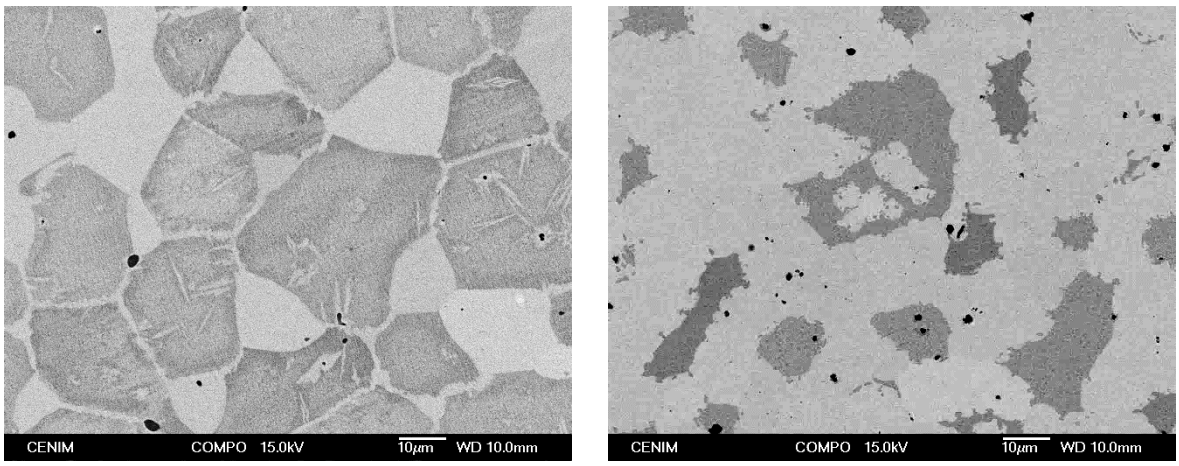


Figura 40. Comparativa de dos imágenes de electrones retrodispersados de la HEA C_3 tratada térmicamente 1200°C 2 h (a la izquierda) y C_3 tratada térmicamente 1100°C 24 h (a la derecha).

Tabla 20. Composición atómica de las diferentes fases de la HEA C_3 tratada térmicamente a 1200°C durante 2 horas.

Elemento	Al (%)	Ti (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)	Ni (%)
Composición media	5,48	5,45	30,74	26,23	26,57	5,55
Fase más pesada	4,01	10,62	25,52	26,03	29,23	4,61
Fase de peso medio	6,03	5,17	30,54	25,24	27,39	5,64
Partículas de Ti	-	100	-	-	-	-

Con respecto a la dureza de las aleaciones tras ser templadas, sus valores disminuyen en comparación con las enfriadas al aire, que puede asociarse al engrosamiento que experimenta la estructura (tanto del grano como de las segundas fases).

Tabla 21. Comparativa valores de dureza Vickers entre las HEAs tratadas térmicamente a 1100°C durante 24h y las tratadas térmicamente a 1200°C durante 2h.

	C_1(HV 1)	C_2(HV 1)	C_3(HV 1)
Tratadas térmicamente 1100°C 24h	763,61	680,29	891,72
Tratadas térmicamente 1200°C 2h	537,64	593,30	717,50

4.4. Caracterización de la HEA C_2 masiva.

En los siguientes apartados, se profundiza más en el análisis de la aleación HEA C_2 (ver Figura 41), la más monofásica y, por ende, la más prometedora. El material fue producido mediante fusión en horno de arco y posterior colada en una lingotera. Esta vía de fabricación favorece la homogeneidad composicional del material, ya que la composición real coincide bastante bien con la composición nominal, pero implica velocidades de enfriamiento más lentas que en el caso del material colado en el horno de arco. Esta menor velocidad de enfriamiento favorece la aparición de una pequeña fracción en volumen de una segunda fase, que se localiza preferentemente en los bordes de grano. La composición de las fases se recoge en la Tabla 22. La diferencia entre fases la determina, una vez más, la concentración de Al y Ti, respectivamente, en cada una de ellas.

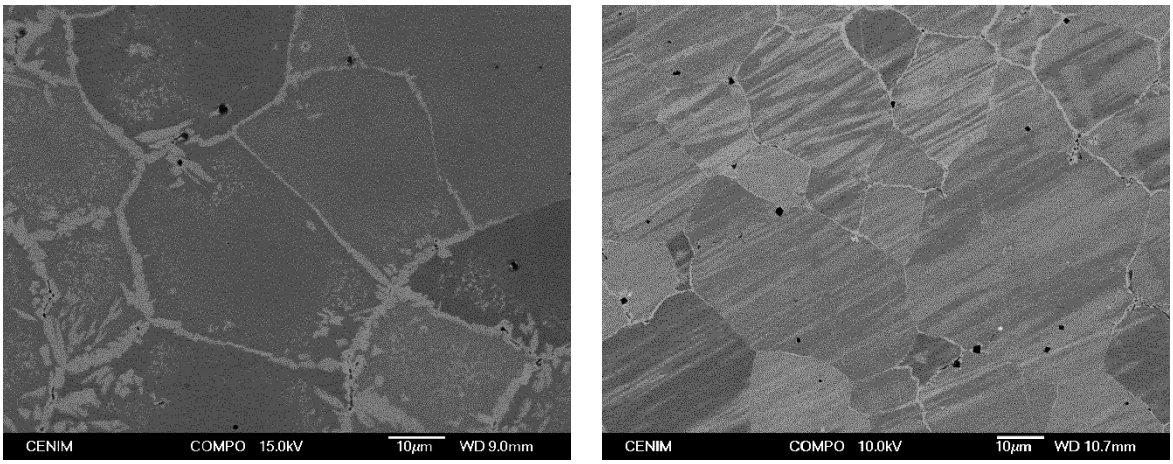


Figura 41. Comparativa de dos imágenes de electrones retrodispersados de la HEA C_2 masiva (a la izquierda) y C_2 en estado de colada (a la derecha).

Tabla 22. Composición atómica de las diferentes fases de la HEA C2 masiva.

Elemento	Al (%)	Ti (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)
Composición media	**8,03**	**5,97**	**31,48**	**28,92**	**25,60**
Fase más pesada	6,09	11,14	24,33	29,64	28,80
Fase de peso medio	8,33	4,20	38,11	25,77	23,60

La mayor dureza de este material, con relación al producido por horno de arco, reside en la dureza inducida por la pequeña fracción en volumen de segundas fases existente en el material, que produce un aumento de dureza cercano a los 65 HV.

Tabla 23. Comparativa de la dureza Vickers entre la HEA C2 en estado de colada y C2 masiva.

	HV 1
C_2 en estado de colada	676,76
C_2 masiva	**737,68**

4.5.1. Caracterización de la HEA C_2 masiva tratada térmicamente a 1200°C + temple.

Mediante la homogeneización de la HEA C_2 y, su posterior temple, se consiguió una muestra totalmente monofásica, como se muestra en la Figura 42, exceptuando las pequeñas partículas enriquecidas en titanio que son visibles en la imagen. En ella, se observa una frontera de grano libre de segundas fases, lo que demuestra que a la temperatura de 1200ºC se entra en un campo monofásico que puede retenerse si el enfriamiento es suficientemente rápido.

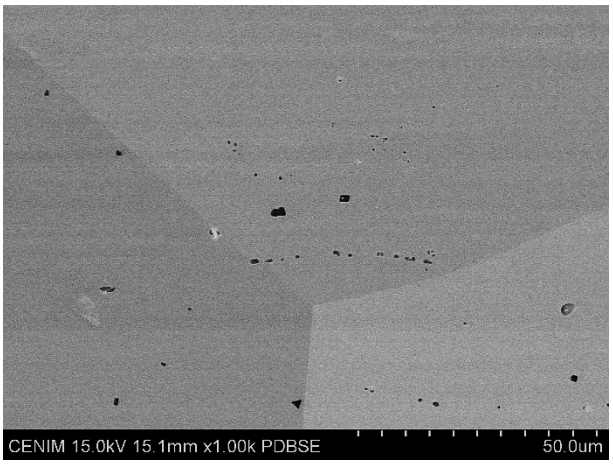


Figura 42. Imagen electrónica de barrido de la HEA C_2 masiva TT 1200°C + temple.

En este caso, la dureza con respecto al material masivo original ha disminuido bruscamente, debido a que ya no hay presencia de segundas fases frágiles y al gran engrosamiento del grano durante la exposición a una temperatura tan elevada como 1200ºC.

Tabla 24. Comparativa de valores de dureza Vickers entre la HEA C_2 masiva y la HEA C_2 masiva TT 1200°C + temple.

	HV 1
C_2 masiva	737,68
C_2 masiva TT 1200°C + temple	489,12

4.5.2. Caracterización de las HEAs C_2 masivas tratadas térmicamente a 1200°C 45 minutos + forja (1 paso).

Mediante los tratamientos térmicos/termomecánicos, lo que se pretendió fue modificar la microestructura del material colado, que presentaba una gran fragilidad, así como reducir los defectos y segregaciones inherentes a los procesos de fusión y colada convencionales. La serie de tratamientos se ilustra en el esquema de la Figura 7. Es preciso diferenciar claramente los tratamientos térmicos realizados a las dos muestras de HEA C_2 masiva, puesto que ambas fueron homogeneizadas en el horno a 1200°C durante 45 minutos y forjadas, reduciendo su espesor en torno al 60%, pero una de ella se dejó enfriar al aire y otra se volvió a calentar 15 minutos en el horno a 1200ºC y después fue templada en aceite. De esta manera, la pieza enfriada al aire a una velocidad lenta posee un grano más grande, que no ha recristalizado, y es muy dura debido a la elevada densidad de dislocaciones a que al ser el enfriamiento más lento se produce una pequeña precipitación de segunda fase, como se muestra en la Figura 43 (izquierda). En cambio, la pieza que

se vuelve a homogeneizar es capaz de recristalizar estáticamente en tan solo 15 minutos, puesto que a esta temperatura las dislocaciones introducidas en la etapa de forjado suponen una gran fuerza impulsora. Además, el temple previene la precipitación de la segunda fase, como se comprueba en la Figura 43 (derecha). El resultado de este tratamiento es una aleación más blanda que la primera.

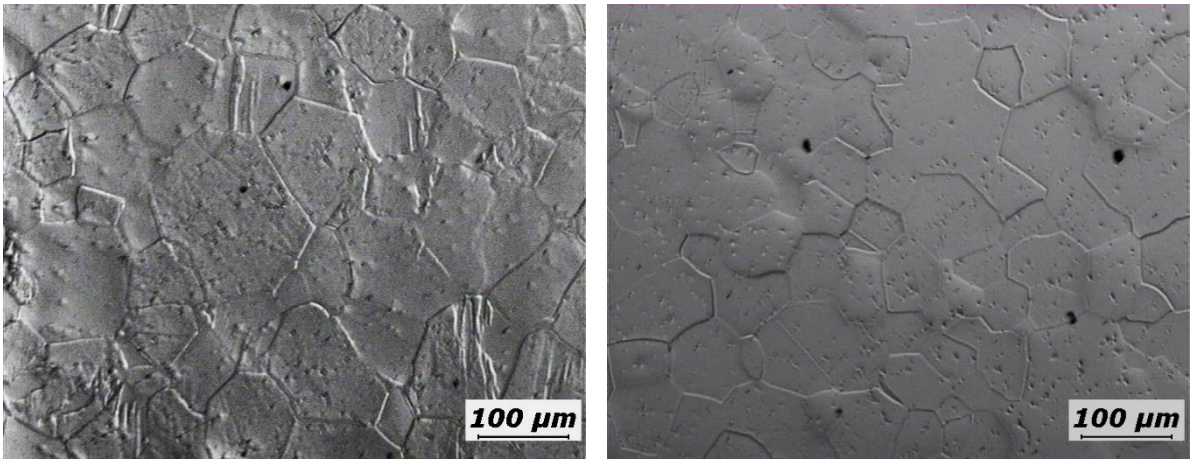


Figura 43.Comparativa de dos imágenes de microscopía óptica de las HEAs C_2 masiva tratadas térmicamente a 1200°C y forjadas en un paso: enfriada al aire (izquierda) y templada (derecha).

Estos mismos resultados, se comprueban con la realización de ensayos de dureza en ambos materiales, siendo ambos valores menores que los de la HEA C_2 masiva, puesto que se ha conseguido mantener la microestructura homogénea presente a altas temperaturas y no se ha producido la segregación de segunda fase en los límites de granos, rebajando la dureza del material con respecto al masivo. Sin embargo, la dureza de la aleación masiva templada sin forjar es mayor que la forjada, puesto que, si no se le introduce deformación al material, este no recristaliza y no elimina las dislocaciones existentes en ella.

Tabla 25. Comparativa valores de dureza Vickers entre las HEAs C2 masivas.

	HV 1
C_2 masiva	737,68
C_2 masiva TT 1200°C + forja (1 paso) + enfriamiento al aire	709,03
C_2 masiva TT 1200°C + temple	489,12
C_2 masiva TT 1200°C + forja (1 paso) + temple	455,16

En la Figura 44 no se observan grietas alrededor de la indentación. Las bandas de deformación indicativas de la deformación plástica que experimenta el material se observan únicamente en el material templado, pero no en el material dejado enfriar al aire. Ello indica que en el caso del material dejado enfriar al aire, la zona adyacente a la huella es muy dura y deforma, principalmente, elásticamente. Por el contrario, el material templado es mucho más blando, por lo que en la

vecindad de la huella se encuentra sometido a altas cargas que relaja por deformación plástica en esa región.

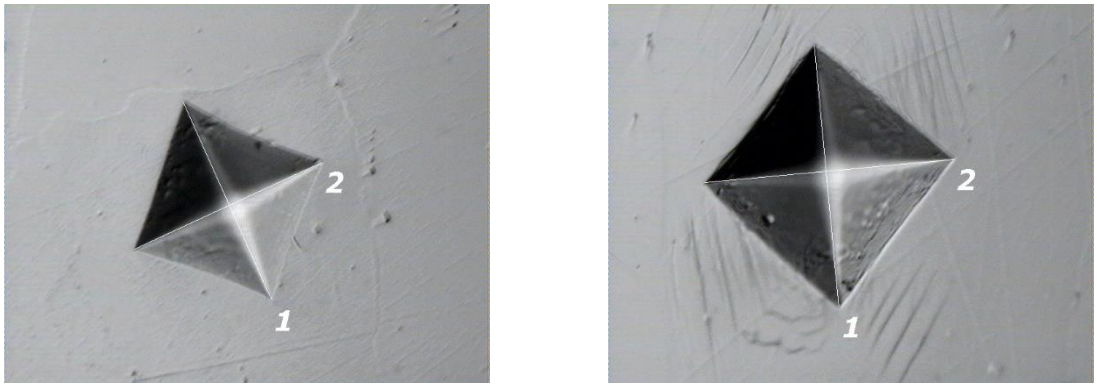


Figura 44. Huellas de dureza de las HEAs C_2 masiva tratadas térmicamente a 1200°C y forjadas en un paso: enfriada al aire (izquierda) y templada (derecha).

4.5.3. Caracterización de las HEAs C_2 masivas tratadas térmicamente a 1200°C 45 minutos + forja (más de 1 paso).

Los últimos tratamientos realizados fueron combinaciones de varias etapas de forjado variando el tipo de enfriamiento final. En concreto, se va a comparar: (i) La aleación HEA C_2 masiva homogeneizada a 1200°C durante 45 minutos seguido de una forja en dos etapas, con un recocido intermedio a 1200°C durante 15 minutos, recocida nuevamente y templada; (ii) Muestras forjadas en tres etapas con recocidos intermedios a 1200°C durante 15 minutos. Una muestra se dejó enfriar al aire una vez concluida la etapa de forja, mientras que otra después de la forja se metió en el horno nuevamente durante 15 minutos a 1200ºC y se templó en aceite.

En el primer caso, se comienza comparando la microestructura del material templado con el forjado y templado, en la Figura 45. En la imagen de la izquierda, el grano es mucho más grande que en la derecha, debido a que la muestra ha conservado la microestructura propia de altas temperaturas. Sin embargo, a la derecha la aleación ha recristalizado al introducirse deformación durante el forjado en dos etapas, por lo que las durezas de ambos materiales no difieren mucho, si bien la eliminación de dislocaciones que acompaña el fenómeno de recristalización causa un ablandamiento del material que no es compensado por el afino de grano de la recristalización. No obstante, si se compara entre dos muestras forjadas en un paso o en dos, la fuerza impulsora es mayor cuando se ha reducido la sección en el mismo porcentaje, pero en tan solo una etapa, por lo que el grano recristaliza mucho más y su tamaño queda más reducido, con la consecuencia de menores valores de dureza.

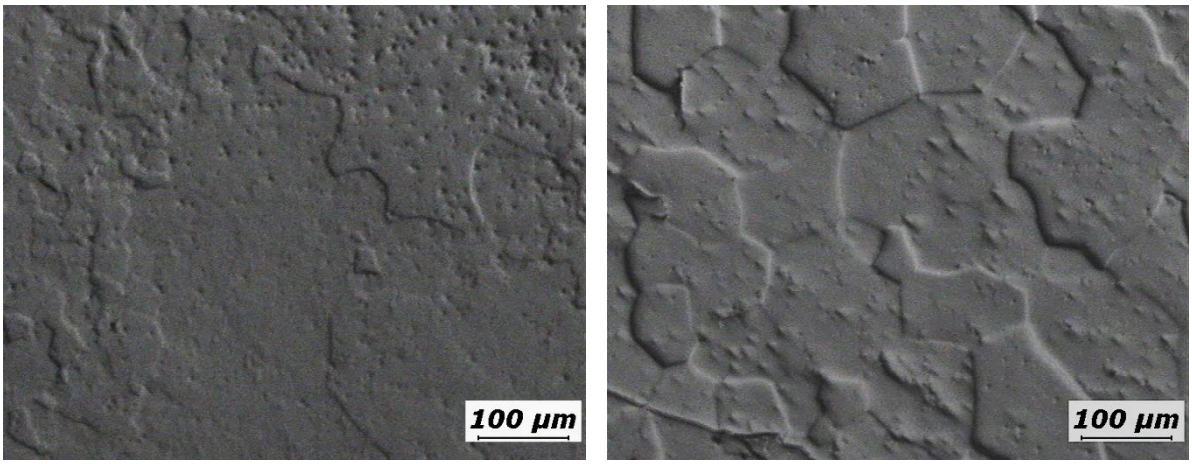


Figura 45. Comparativa de dos imágenes de microscopía óptica de la HEA C_2 masiva tratadas térmicamente a 1200°C: templada (izquierda) y forjada en dos pasos + templada (derecha).

Tabla 26. Comparativa valores de dureza Vickers entre las HEAs C2 masivas.

	HV 1
C_2 masiva	737,68
C_2 masiva TT 1200°C + temple	489,12
C_2 masiva TT 1200°C + forja (2 pasos) + temple	467,96

De nuevo, se comprueba en la Figura 46 que no se generan grietas en los vértices de las huellas de dureza, pero sí una considerable deformación plástica alrededor de la huella.

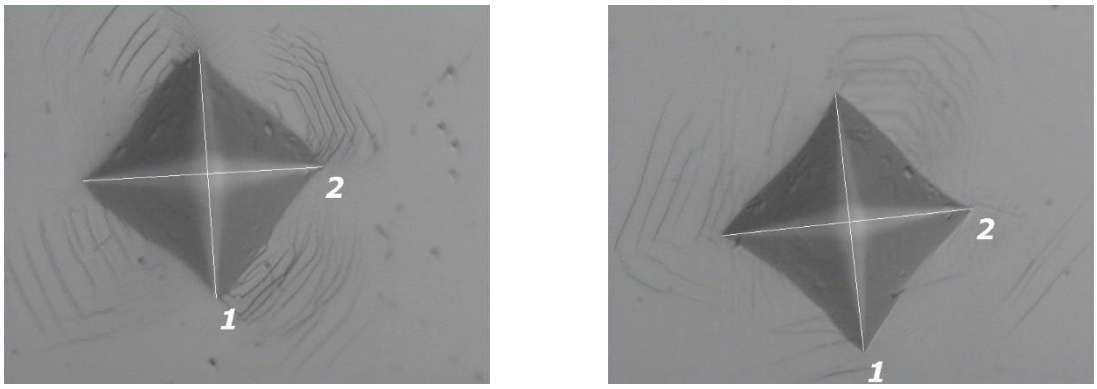


Figura 46. Huellas de dureza de la HEA C_2 masiva tratada térmicamente a 1200°C: templada (izquierda) y forjada en dos pasos + templada (derecha).

Las microestructuras de las muestras forjadas en tres etapas (ver Figura 47), recuerdan a las comparadas en el anterior epígrafe, puesto que la probeta enfriada al aire mantiene las dislocaciones introducidas en las tres etapas de forjado, mientras que la homogeneizada y templada ha conseguido

recristalizar su grano. Aunque el tamaño de grano de la aleación enfriada es mayor que el grano recristalizado de la aleación templada, la primera es más dura por la acritud introducida durante la etapa de forja y por la precipitación de una pequeña fracción en volumen de partículas de segunda fase (ver la Figura 47 izquierda).

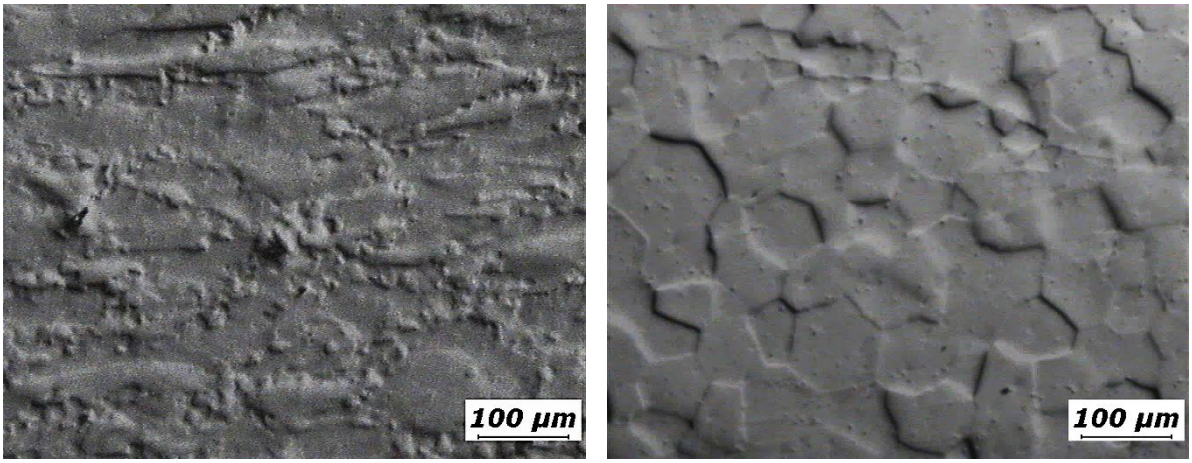


Figura 47. Comparativa de dos imágenes de microscopía óptica de la HEA C_2 masiva tratadas térmicamente a 1200°C y forjadas tres veces: enfriamiento al aire (izquierda) y homogeneizada en el horno + templada (derecha).

A su vez, estas dos aleaciones se podrían comparar con las forjadas en un solo paso, puesto que han sufrido una reducción de espesor parecido. En la

Tabla 27 aparecen los valores de dureza Vickers según el tratamiento realizado, resultando ser más dura si no ha sufrido ningún tratamiento térmico, debido a la presencia de fases frágiles segregadas en su interior. Sin embargo, las dos aleaciones enfriadas al aire, ya sean forjadas en un paso o en varios, también poseen durezas superiores a los 700 HV, acorde con la deformación plástica introducida que las endurece. Por último, las aleaciones templadas después del forjado disminuyen significativamente su dureza, puesto que la fuerza impulsora que suponen las deformaciones, impulsa su recristalización. No obstante, el realizar recocidos intermedios entre las etapas de forja afecta a los valores de dureza. Se puede considerar como un proceso cíclico en que la deformación introducida en cada etapa de forja puede llegar a ser insuficiente para recristalizar completamente el material durante el recocido intermedio. Es preciso considerar que la densidad de dislocaciones final de la forja en el material sujeto al mismo grado de reducción, depende del número de etapas en que se consigue ese grado de deformación. En el caso de más de una etapa de forja, la densidad de dislocaciones no es acumulativa, ya que una parte de las dislocaciones es eliminada durante el recocido. Por tanto, resulta difícil conseguir el mismo grado de recristalización cuando aumenta el número de etapas en el proceso, aunque la reducción final sea la misma.

Tabla 27. Comparativa de los valores de dureza Vickers entre las HEAs C2 masivas sujetas a diferentes tratamientos térmicos.

	HV 1
C_2 masiva	737,68
C_2 masiva TT 1200°C + forja (1 paso) + enfriamiento al aire	709,03
C_2 masiva TT 1200°C + forja (3 pasos) + enfriamiento al aire	718,81
C_2 masiva TT 1200°C + forja (3 pasos) + horno + temple	490,03
C_2 masiva TT 1200°C + forja (1 paso) + temple	455,16

Como se puede comprobar en la Figura 48, no se observan grietas en las indentaciones tras realizar estos dos últimos tratamientos térmicos, siendo el aspecto de las huellas similar al de las huellas de las muestras forjadas en una sola etapa (comparar con las huellas mostradas en la Figura 44).

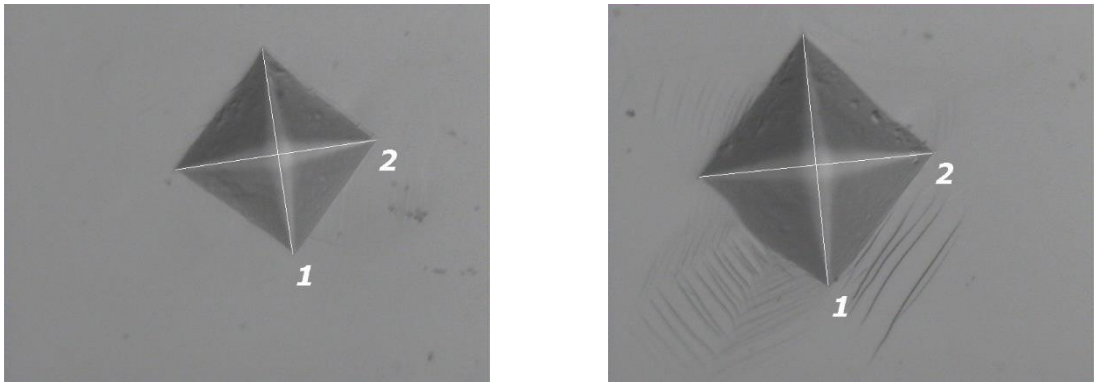


Figura 48. Huellas de dureza de las HEAs C_2 masiva tratadas térmicamente a 1200°C y forjadas tres veces: enfriamiento al aire (izquierda) y homogeneizada en el horno + templada (derecha).

5. Conclusiones.

Finalmente, se recogen las siguientes conclusiones del presente trabajo:

- Las aleaciones HEAs C_1 y C_3 no consiguen ser completamente monofásicas pese a los diferentes tratamientos térmicos realizados, mientras que la HEA C_2 sí lo es, por lo que está última sí cumple la definición estricta de aleación de alta entropía.
- La velocidad de enfriamiento juega un papel crítico en la viabilidad para conseguir una estructura monofásica. Si la velocidad de enfriamiento es muy lenta, el material evoluciona en condiciones próximas a las del equilibrio, rompiéndose la estabilidad de la estructura monofásica existente a elevadas temperaturas.
- La aleación HEA C_2 es un material viable para aplicaciones energéticas, ya que permanece estable hasta unos 750°C. Por encima de esta temperatura, la solución sólida se rompe y se produce la precipitación de una segunda fase.
- En este tipo de aleaciones, el tamaño de grano no constituye la principal contribución a la dureza del material. Es la densidad de dislocaciones y la precipitación o segregación de segundas fases frágiles las que influyen marcadamente en la dureza de estas aleaciones. A mayor grado de deformación y/o fracción en volumen de una segunda fase más dura que la matriz, mayor es la dureza del material
- La dureza de las aleaciones puede ser controlada mediante el adecuado tratamiento térmico o termomecánico. Los valores de dureza conseguidos en estas aleaciones son muy elevados y están muy por encima de la mayoría de HEAs descritas en la bibliografía.

6. Bibliografía.

[1] Gao, M. C., Yeh, J. W., Liaw, P. K., & Zhang, Y. (2016). *High-entropy alloys.* Cham: Springer International Publishing.

[2] He, Q. F., Ding, Z. Y., Ye, Y. F., & Yang, Y. (2017). *Design of high-entropy alloy: a perspective from non-ideal mixing.* JOM, 69(11), 2092-2098.

[3] Tung, C. C., Yeh, J. W., Shun, T. T., Chen, S. K., Huang, Y. S., & Chen, H. C. (2007). *On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system.* Materials letters, 61(1), 1-5.

[4] Guo, S., Ng, C., Lu, J., & Liu, C. T. (2011). *Effect of valence electron concentration on stability of fcc or BCC phase in high entropy alloys.* Journal of applied physics, 109(10), 103505.

[5] Huang, P. K., Yeh, J. W., Shun, T. T., & Chen, S. K. (2004). *Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating.* Advanced Engineering Materials, 6(1-2), 74-78.

[6] Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., ... & Chang, S. Y. (2004). *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes.* Advanced Engineering Materials, 6(5), 299-303.

[7] Yeh, J. W., Chen, S. K., & Chen, Y. L. (2007). *Novel alloy concept, challenges and opportunities of high-entropy alloys.* In *Frontiers Design Materials* (pp. 31-47). CRC Press.

[8] Callister, W. D. (2002). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (Vol. 1). Reverté.

[9] Takeuchi, A., & Inoue, A. (2005). *Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element.* Materials Transactions, 46(12), 2817-2829.

[10] Zhang, W., Liaw, P. K., & Zhang, Y. (2018). *Science and technology in high-entropy alloys.* Science China Materials, 61(1), 2-22.

[11] Grajales, D. H. M. (2010). *Principios y aplicaciones de la técnica de Difracción de electrones retro-proyectados (EBSD, Electron Back-Scatratadas térmicamenteering Diffraction).* Informador técnico, 74.

[12] Maitland, T., & Sitzman, S. (2007). *Electron backscatter diffraction (EBSD) technique and materials characterization examples* (Vol. 14, p. 522). Berlin: Springer.

[13] Gorsse, S., Nguyen, M. H., Senkov, O. N., & Miracle, D. B. (2018). *Database on the mechanical properties of high entropy alloys and complex concentrated alloys.* Data in brief, 21, 2664-2678.

[14] Jiménez, J.A. (2018). *Aplicación de la Difracción de Rayos X a la caracterización de materiales cristalinos.* Presentación, CENIM-CSIC.

[15] Wang, R., Chen, W., Zhong, J., & Zhang, L. (2018). *Experimental and numerical studies on the sluggish diffusion in face centered cubic Co-Cr-Cu-Fe-Ni high-entropy alloys.* Journal of materials science & technology, 34(10), 1791-1798.

[16] Liu, S., Gao, M. C., Liaw, P. K., & Zhang, Y. (2015). *Microstructures and mechanical properties of AlxCrFeNiTi0. 25 alloys.* Journal of Alloys and Compounds, 619, 610-615.

[17] Vaidya, M., Trubel, S., Murty, B. S., Wilde, G., & Divinski, S. V. (2016). *Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys.* Journal of Alloys and Compounds, 688, 994-1001.

[18] Wang, S. P., & Xu, J. (2017). *TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties.* Materials Science and Engineering: C, 73, 80-89.