

## The Materials Research Society (MRS)

# XI NACE Central Mexico Section

## International Congress

XXI International Materials Research Congress 2012

Cancún, México

### **C. D. Gómez-Esparza**

Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Miguel de Cervantes 120, 31109 Chihuahua, Chih., México.

E-mail: [cynthia.gomez@cimav.edu.mx](mailto:cynthia.gomez@cimav.edu.mx)

### **R. Martínez-Sánchez**

Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Miguel de Cervantes 120, 31109 Chihuahua, Chih., México.

Tel +52-(614)-439-11-46

E-mail: [roberto.martinez@cimav.edu.mx](mailto:roberto.martinez@cimav.edu.mx)

### **I. Estrada-Guel**

Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Miguel de Cervantes 120, 31109 Chihuahua, Chih., México.

### **W. Antúnez-Flores**

Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Miguel de Cervantes 120, 31109 Chihuahua, Chih., México.

### **C.E. Ornelas-Gutiérrez**

Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Miguel de Cervantes 120, 31109 Chihuahua, Chih., México.

### **G. Cabañas-Moreno**

Instituto Politécnico Nacional – CNMN, UPALM, 07338 México, D.F., México.

### **J. M. Herrera-Ramírez**

Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Miguel de Cervantes 120, 31109 Chihuahua, Chih., México.

## **“ALCOCUCRFENITI HIGH ENTROPY ALLOYS SYNTHESIZED BY MECHANICAL ALLOYING”**

## **RESUMEN**

Polvos elementales fueron mezclados y mecánicamente aleados para obtener tres aleaciones equiatómicas de alta entropía, NiCoAlFeCu, NiCoAlFeCuCr y NiCoAlFeCuCrTi. Los polvos fueron compactados y sinterizados a 1200 °C. En las tres aleaciones sinterizadas, se observa la formación de al menos dos fases. En cada una está presente una fase rica en Cu, que se puede relacionar con la segregación de Cu reportada en las investigaciones realizadas por la ruta líquida. Los resultados de microdureza Vickers revelan que las fases ricas en Cu son las que presentan los valores mínimos de dureza.

## **INTRODUCCIÓN**

Las aleaciones convencionales están formadas por uno o dos elementos como constituyentes principales con pequeñas cantidades de otros elementos, lo cual promueve mejores propiedades. Las aleaciones de alta entropía (HEA) han sido definidas por Yeh et al., como aquellas que están formadas por al menos cinco elementos principales, en composiciones equiatómicas o cercanas a la composición equiatómica, entre 5 y 35 % atómico. Las aleaciones de alta entropía pueden exhibir características incomparables, como la formación de soluciones sólidas con estructura nanométrica, buena estabilidad térmica, alta dureza y una elevada resistencia a la corrosión y a la oxidación <sup>[1]</sup>.

Estas aleaciones son buenos candidatos para aplicaciones industriales debido a sus propiedades mecánicas y a la cualidad para formar soluciones sólidas con estructuras sencillas FCC y/o BCC, lo cual conlleva a un fácil análisis <sup>[2]</sup>. Las estructuras de las soluciones sólidas con múltiples elementos principales son más estables que las estructuras convencionales FCC, BCC, BCC + FCC ya que las aleaciones de alta entropía forman nanoprecipitados, producto de las altas entropías de mezcla <sup>[3]</sup>. Las aleaciones de alta entropía han sido procesadas mediante fundición convencional, solidificación rápida y métodos de depósito de películas delgadas.

Existen pocos reportes de aleaciones de alta entropía sintetizadas mediante el proceso de aleado mecánico (MA). El aleado mecánico es un proceso de molienda de alta energía el cual ha sido empleado para producir materiales nanocristalinos, soluciones sólidas y de fase amorfa en estado sólido <sup>[4, 5]</sup>. La estructura y fases formadas en las aleaciones de alta entropía dependen de la naturaleza y número de elementos de aleación. El sistema AlCoCrCuFeNi ha sido el más estudiado desde el desarrollo de estas novedosas aleaciones.

El objetivo de esta investigación es incorporar Cu, Cr y Ti a una aleación equiatómica NiCoAlFe mediante aleado mecánico, para formar sistemas de aleaciones de alta entropía.

Posteriormente sinterizarlas y estudiar la evolución microestructural de los productos sólidos formados.

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Polvos elementales de Ni, Co, Al, Fe, Cu, Cr y Ti con nivel de pureza mayor al 99% fueron usados como materia prima. Estos polvos se mezclaron en composiciones equiatómicas para formar tres sistemas de aleaciones de alta entropía: NiCoAlFeCu, NiCoAlFeCuCr y NiCoAlFeCuCrTi. En la tabla 1 se muestran las composiciones nominales de cada sistema. El proceso de molienda se realizó en un molino de alta energía (SPEX-8000M), bajo atmósfera de argón para evitar la oxidación de los polvos. El tiempo de molienda fue de 10 h y la relación peso bolas/peso polvo fue alrededor de 5:1. Se utilizó metanol como agente controlador del proceso (PCA) para evitar la aglomeración excesiva de las partículas. Los polvos aleados fueron compactados en frío con una presión de 1.5 GPa; posteriormente fueron sinterizados a 1200°C al vacío, durante 3 h y enfriados dentro del horno hasta la temperatura ambiente.

La distribución de tamaño de partícula en los productos molidos fue medida mediante el método de difracción y dispersión de laser utilizando un analizador de tamaño de partícula Mastersizer-2000. Los polvos aleados fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio JEOL JSM-5800LV y los productos sinterizados se caracterizaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7401F, equipado con un espectrómetro de dispersión de rayos X (EDS). Las pruebas de difracción de rayos X (DRX) fueron llevadas a cabo en un difractómetro Panalytical X'Pert PRO, con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å). El paso y tiempo de adquisición fueron de 0.1° and 100 s, respectivamente.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La Tabla 1 muestra los resultados de los análisis elementales EDS después de las 10 h de aleado mecánico. Los análisis EDS dan evidencia acerca de que los resultados experimentales semi-cuantitativos son bastante cercanos a las composiciones nominales en todos los sistemas.

Con excepción del Co, los elementos con estructura FCC muestran pequeñas disminuciones en la concentración final en función del tiempo de molienda. Esta pérdida puede ser atribuida a la ductilidad y consecuente adhesión en las paredes del contenedor y del medio de molienda durante el proceso de AM <sup>[4, 6]</sup>.

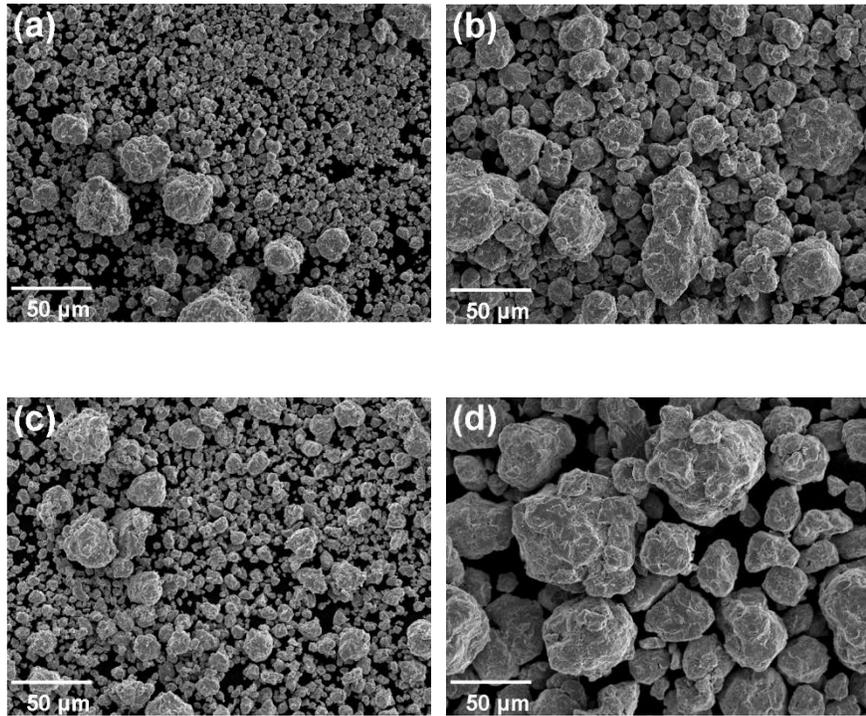
**Tabla 1. Composiciones químicas \*nominales y experimentales de los diferentes sistemas de polvos aleados mecánicamente**

Sistema	Tiempo de molienda (h)	Ni %at.	Co %at.	Al %at.	Fe %at.	Cu %at.	Cr %at.	Ti %at.
NiCoAlFe	0	*25.0	*25.0	*25.0	*25.0			
	10	25.1	27.6	22.0	25.3			
NiCoAlFeCu	0	*20.0	*20.0	*20.0	*20.0	*20.0		
	10	19.2	23.2	16.8	21.6	19.2		
NiCoAlFeCuCr	0	*16.7	*16.7	*16.7	*16.7	*16.6	*16.6	
	10	17.3	17.1	16.3	16.7	17.5	15.1	
NiCoAlFeCuCrTi	0	*14.3	*14.3	*14.3	*14.3	*14.3	*14.3	*14.2
	10	14.7	15.8	14.4	14.8	14.6	13.0	12.7

\* Porcentajes atómicos nominales.

La figura 1 muestra el efecto que tienen la composición y la molienda sobre la morfología de las aleaciones HE después de 10 h de AM. El tamaño de las partículas de polvo, después del proceso de molienda, depende en gran medida de los elementos presentes. El sistema cuaternario muestra un tamaño de partícula fino, del orden de 5-10  $\mu\text{m}$ . Las adiciones de Cu favorecen la aglomeración de los polvos iniciales durante la molienda, dando comienzo a un crecimiento en el tamaño de partícula. Esta considerable coalescencia indica que la soldadura en frío fue predominante sobre la fractura de las partículas. Por otra parte, el Cr tiene el efecto contrario, ya que se observa reducción en el tamaño de partícula. El sistema heptanario (NiCoAlFeCuCrTi) muestra que el Ti causa aglomeración de los polvos elementales durante la molienda y el tamaño final de partícula es el mayor.

La variación en el tamaño de partícula aparente con respecto a la composición, la cual se observa en las imágenes de morfología, se puede explicar por la soldadura que las partículas dúctiles (Cu y Ti) promueven durante el proceso de aleado mecánico <sup>[4, 6-8]</sup>.



**Figura 1. Morfología de los polvos después de 10 h de AM. (a) NiCoAlFe, (b) NiCoAlFeCu, (c) NiCoAlFeCuCr y (d) NiCoAlFeCuCrTi**

La figura 2 presenta la distribución del tamaño de partícula y los valores del tamaño de partícula promedio ( $d_{0.5}$ ) en función de la composición para muestras molidas durante 10 h. La aleación NiCoAlFe presenta un tamaño de partícula promedio  $d_{0.5} = 11.0 \mu\text{m}$ . Se puede observar una aparente distribución bimodal, donde un segundo y muy pequeño pico correspondiente a partículas aglomeradas está presente a  $\sim 200 \mu\text{m}$ .

Con las adiciones de Cu el valor de  $d_{0.5}$  fue mayor que en la composición anterior, en el orden de  $27.2 \mu\text{m}$ . Las adiciones de Cr a la aleación quinary favorecen la presencia de una distribución bimodal bien definida, con un valor de  $d_{0.5} = 23.0 \mu\text{m}$  y se presentan partículas aglomeradas en el orden de  $\sim 1000 \mu\text{m}$ . La presencia de Ti incrementa el valor del tamaño promedio de partícula en casi 50% ( $d_{0.5} = 33.9 \mu\text{m}$ ) con respecto a la aleación NiCoAlFeCuCr. Estos resultados apoyan la suposición de que las adiciones de Cu y Ti proveen plasticidad a la aleación <sup>[9]</sup>.

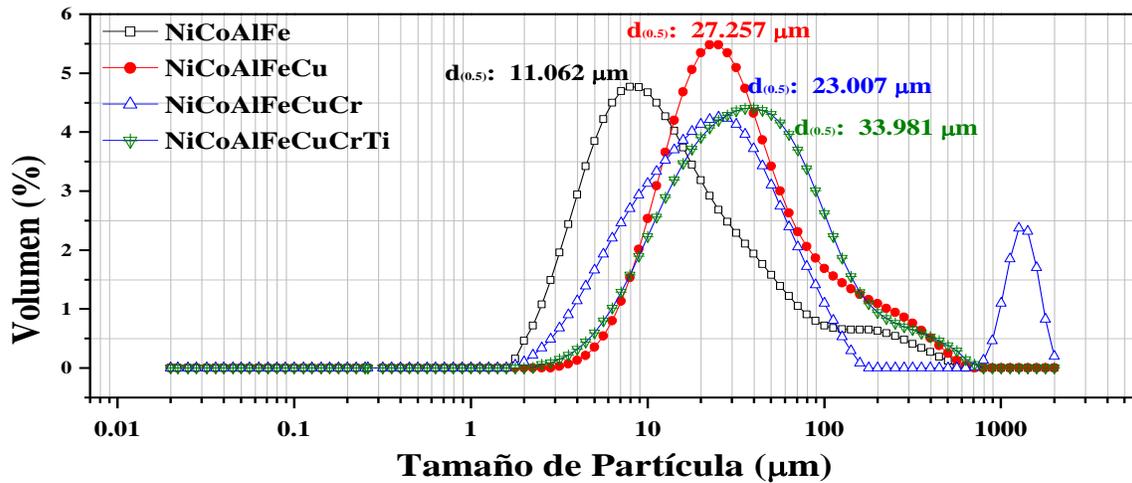
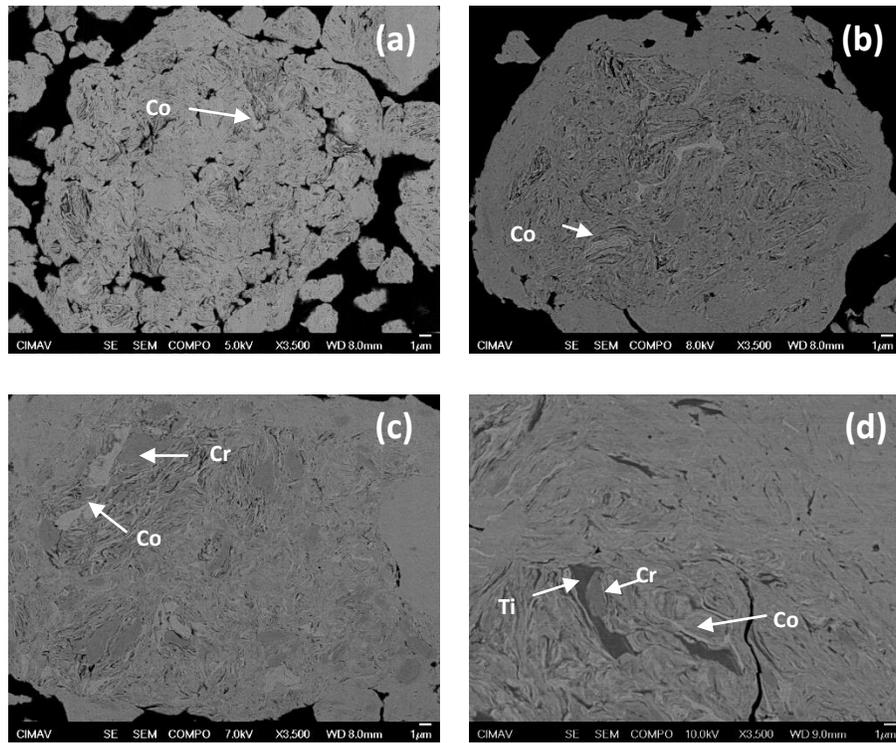


Figura 2. Curvas de distribución de tamaño de partícula de los productos molidos

En la Fig. 3 se muestran imágenes de MEB con electrones retrodispersados, de la microestructura de los polvos aleados, después de 10 h de AM. De acuerdo a análisis elemental con mapeos EDS, el Fe se distribuye de manera uniforme en las partículas de polvo molido, el Al tiene afinidad con el Ni, por lo que tiende a ubicarse en las mismas regiones que este elemento. Por otra parte, se presentan regiones en forma de laminillas brillantes, las cuales son regiones ricas en cobalto.

Este efecto del Co se mantiene en el resto de las aleaciones. Después del aleado mecánico, el Cu, al igual que el Fe, se distribuye homogéneamente en los polvos molidos. Sin embargo, el Cr y el Ti tienden a concentrarse en ciertas regiones, como se muestra en las imágenes de la Fig. 3.



**Figura 3. Curvas de distribución de tamaño de partícula de los productos molidos**

Los polvos aleados mecánicamente son severamente deformados durante el procesamiento, y no son propensos a ser extensamente deformados durante la compactación en frío, esto implica un elevado grado de porosidad en la microestructura. La figura 4 muestra la microestructura representativa de las muestras consolidadas. Durante los mapeos EDS se observó que Ni, Co y Fe están homogéneamente distribuidos en todas las muestras. Se encontraron pequeñas diferencias en cada muestra de acuerdo a los elementos de aleación adicionados. La figura 4a muestra 2 fases principales, la más oscura es una zona rica en aluminio, mientras que en la zona B la concentración de aluminio es del orden de  $\sim 10\%$  atómico. Los mayores tiempos de molienda (30 h) favorecen la distribución homogénea del aluminio.

La figura 4b muestra la microestructura observada en la aleación quinary (NiCoAlFeCu). Se observan dos fases principales, una fase oscura rica en Ni, Co y Al. Se detectaron bajas concentraciones de Fe y Cu en esta fase. Una fase clara identificada como zona B, en la cual se encontró una baja concentración de Al, media concentración de Co y Ni y una elevada concentración de Cu. Se ha reportado anteriormente que el Cu no es propenso para formar soluciones sólidas en aleaciones HE. De acuerdo a los diagramas de fase, el Cu

tiene una solubilidad sólida muy limitada con el Fe, Co y Cr, y es probable que esta sea la causa principal de la compleja microestructura observada en esta investigación. Aunado a esto, Zhou et al., atribuyen mejora en la plasticidad de las aleaciones HE a las adiciones de Cu, de este modo la contribución más importante del Cu es en las propiedades mecánicas [7].

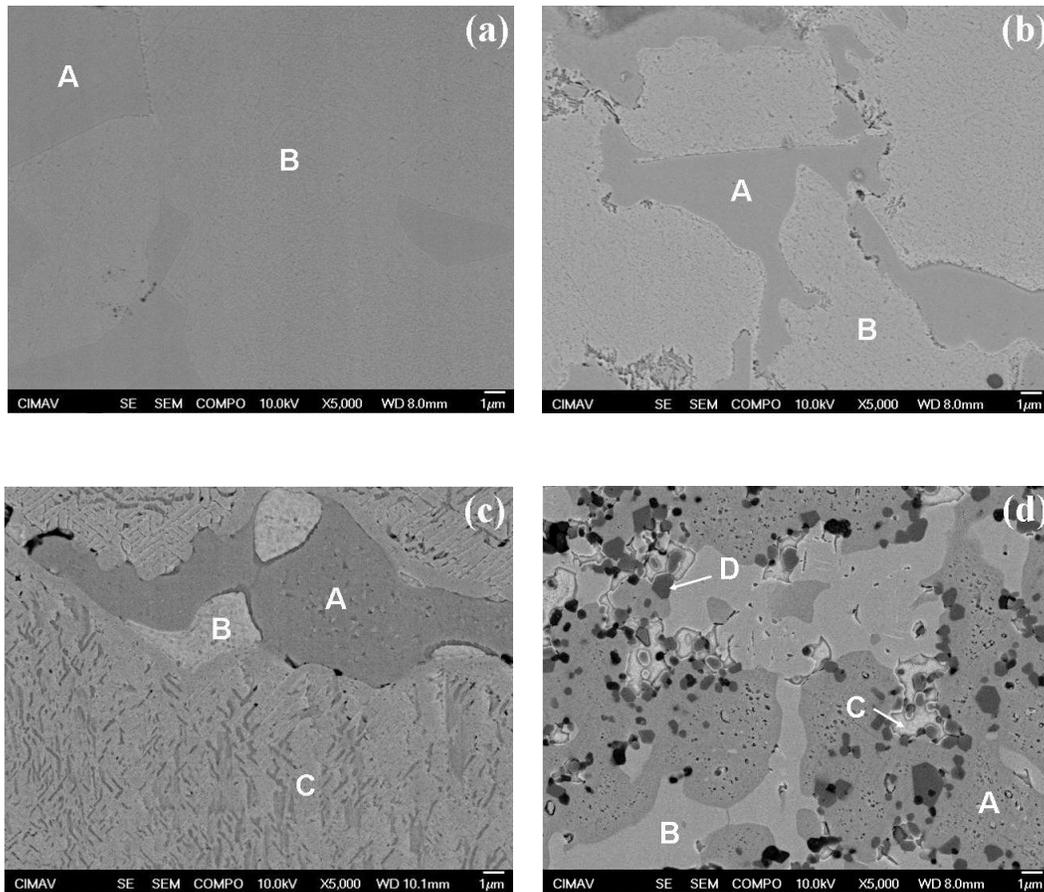
En la figura 4c se puede observar que una fase de alto contenido de Ni y Al (zona A) y una fase rica en Cu (zona B) están aún presentes. También se muestra el efecto de las adiciones de Cr por la aparición de una nueva fase en la que se observan precipitados oscuros ricos en Cr dentro de una fase clara, identificada como zona C.

La figura 4d muestra que las adiciones de Ti vuelven más compleja la microestructura formada. Ni y Co se encuentran homogéneamente distribuidos. El Fe presenta una aparente preferencia por regiones ricas en Cr, la cual está indicada como zona A, mientras que la zona B es una fase rica en Ni. Al y Ti están presentes en las mismas zonas, pero no dentro de la fase rica en Cr. Aluminio y cromo no están presentes en las regiones ricas en Cu, las cuales son regiones claras, identificadas como zona C. Se piensa que la solubilidad del Ti es limitada dentro de las fases formadas, ya que se detectaron regiones ricas en Ti. Estas regiones son pequeñas áreas oscuras indicadas en la figura 4d como zona D.

En la tabla 2 se muestran los resultados de la prueba de microdureza Vickers, efectuada a las muestras sinterizadas. Para las tres muestras, los valores más bajos corresponden a las zonas de alto contenido de Cu. La muestra que presenta la mayor dureza es la que contiene Ti.

**Tabla 2. Resultados de dureza**

<b>Aleación de Alta Entropía</b>	<b>Dureza</b>
NiCoAlFeCu	202 – 282 HV
NiCoAlFeCuCr	287 – 354 HV
NiCoAlFeCuCrTi	562 – 825 HV



**Figure 4. Microestructura observada en los sistemas sinterizados: (a) cuaternario NiCoAlFe, (b) quinario NiCoAlFeCu, (c) senario NiCoAlFeCuCr y (d) heptanario NiCoAlFeCuCrTi. Temperatura de sinterización 1473 K, tiempo de sinterización 3 h**

La figura 5 muestra los espectros de DRX de las muestras sinterizadas desde el sistema cuaternario al heptanario. Durante los análisis, se observó que las muestras cuaternaria y quinaria presentan la misma mezcla de fases (FCC y BCC). Probablemente estas dos fases identificadas en las muestras consolidadas están presentes desde las aleaciones molidas, ya que el ensanchamiento de pico pudo haber hecho que la fase BCC no fuera visible. Las adiciones de Cr favorecen el desplazamiento de Cu, promoviendo la cristalización de una segunda fase FCC. Como se había mencionado anteriormente, las adiciones de Ti hacen más compleja la mezcla de fases, se observó una nueva fase HCP en la aleación que contiene titanio. Además se muestra un pequeño desplazamiento de los picos de la fase BCC hacia ángulos menores, posiblemente por la aproximación los picos de Fe y Cr de uno en otro. Lo anterior corrobora las observaciones en MEB (Fig. 4).

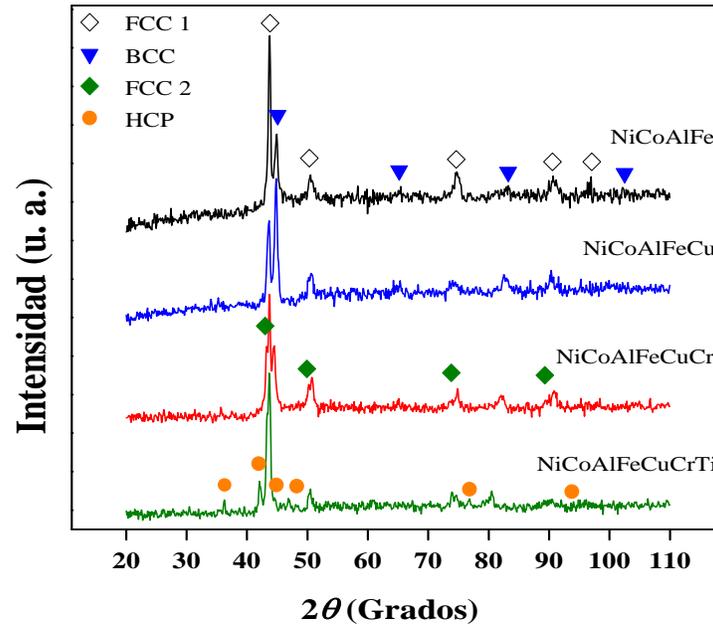


Figura 5. Patrones de difracción de los productos sinterizados

## CONCLUSIONES

Se procesaron tres sistemas de aleaciones de alta entropía mediante aleado mecánico. Los efectos de las adiciones de Cu, Cr y Ti sobre el sistema NiCoAlFe fueron caracterizados microestructuralmente. Durante el proceso de aleado mecánico se pudo observar que el Cu y Ti favorecen el crecimiento de partícula y las adiciones de Cr lo disminuyen. Los resultados de DRX de las tres muestras molidas muestran la presencia de fases BCC y FCC. El Cu se distribuye homogéneamente, en las muestras molidas, mientras que en los productos sinterizados, en las tres aleaciones, se encuentran zonas de alta concentración de Cu. La muestra quinaria presenta dos fases.

Con la adición de Cr, se observan tres fases formadas. La adición de Ti provoca una microestructura más compleja, se observan tres fases y la presencia de precipitados ricos en Ti. La aleación con Ti es la se observó con mayor dureza de acuerdo a la prueba de microdureza Vickers.

## **REFERENCIAS**

1. *Shin-Tsung Chen, Wei-Yeh Tang, Yen-Fu Kuo, Sheng-Yao Chen, Chun-Huei Tsau, Tao-Tsung Shun, J.-W. Yeh, Mater. Sci. and Eng. A 527 (2010) 5818–5825.*
2. *J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsai, S.Y. Chang, Adv. Eng. Mater. 6 (2004) 299–303.*
3. *Chun-Ming Lin, Hsien-Lung Tsai, Intermetallics 19 (2011) 288-294.*
4. *C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling. Prog. in Mater. Sci. 46 (2001) 1-184.*
5. *R. Pérez-Bustamante, C. D. Gómez-Esparza, F. Pérez-Bustamante, I. Estrada-Guel, J. G. Cabañas-Moreno, J. M. Herrera-Ramírez, R. Martínez-Sánchez. XVIII International Materials Research Congress, Cancún, Q. Roo. 16/08/2009 - 21/08/2009, Sociedad Mexicana de Materiales, MRS. Vol. 1243, 2010.*
6. *C.D. Gómez-Esparza, R.A. Ochoa-Gamboa, I. Estrada-Guel, J.G. Cabañas-Moreno, J.I. Barajas-Villarruel, A. Arizmendi-Morquecho, J.M. Herrera-Ramírez, R. Martínez-Sánchez, J. Alloys Comp., 509S (2011) S279–S283.*
7. *Y.J. Zhou et al., J. Alloys Comp. 466, (2008) 201–204.*
8. *C. Li et al., J. Alloys Comp. 475, (2009) 752–757.*
9. *F.J. Wang, Y. Zhang, G.L. Chen, J. Alloys Comp. 478, (2009) 321–324.*